

Компьютерный дизайн материалов

Артем Р. Оганов (ARO)

Университет Штата Нью Йорк, Стони Брук, США

Московский Физико-Технический Институт, Долгопрудный, Россия

До сих пор материалы были открыты (1) случайно или (2) методом проб и ошибок

“Я не потерпел десять тысяч неудач. Я открыл десять тысяч неработающих методов” (Т.А. Эдисон)



Искали фреон для холодильников – нашли тефлон (1938)



Искали лекарство от гипертонии и ангины – нашли виагру (1996)

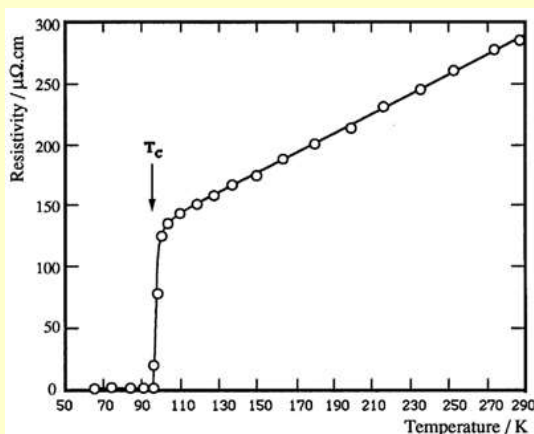
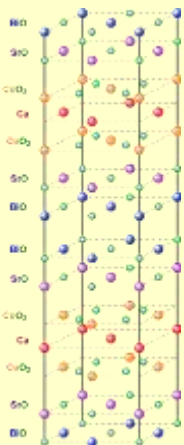


Искали материал тверже алмаза – ничего не нашли



Новые и старые сверхпроводники

- Явление открыто в 1911 г. Камерлинг-Оннесом
- Теория сверхпроводимости – 1957 (Bardeen, Cooper, Schrieffer), но теории самых высокотемпературных сверхпроводников (Bednorz, Muller, 1986) нет!
- Самые мощные магниты (МРТ, масс-спектрометры, ускорители частиц)
- Поезда с магнитной левитацией (430 км/час)

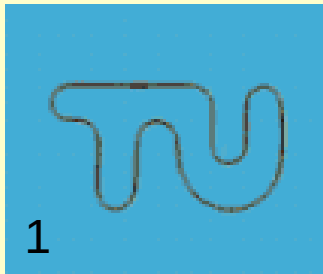


Transition temperatures of well-known superconductors (Boiling point of liquid nitrogen for comparison)

Transition temperature (in kelvins)	Material	Class
135	$\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{x}$	Copper-oxide superconductors
110	$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ (BSCCO)	
92	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (YBCO)	
77	Boiling point of liquid nitrogen	
55	$\text{SmFeAs}(\text{O},\text{F})$	Iron-based superconductors
41	$\text{CeFeAs}(\text{O},\text{F})$	
26	$\text{LaFeAs}(\text{O},\text{F})$	
20	Boiling point of liquid hydrogen	
18	Nb_3Sn	Metallic low-temperature superconductors
10	NbTi	
4.2	Hg (mercury)	



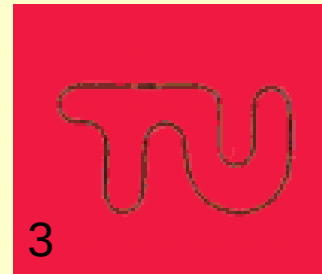
Сплавы с памятью формы



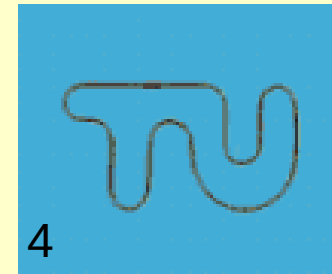
1- до деформации
(20°C)



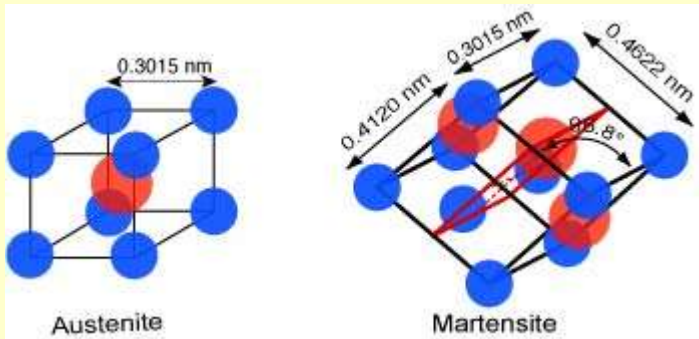
2- после деформации
(20°C)



3- после нагревания
(50°C)



4- после охлаждения
(20°C)



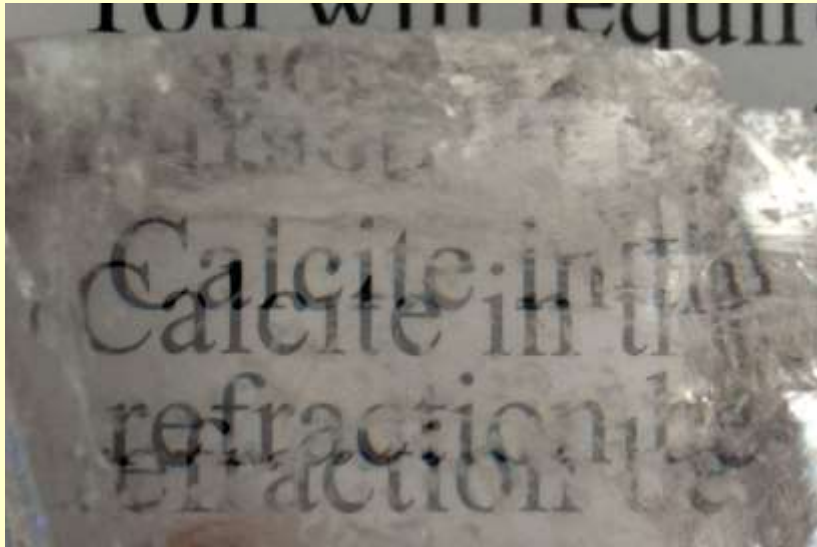
Пример: NiTi (нитинол)

Применения:

Шунты, зубные скобки,
элементы нефтепроводов и авиадвигателей



Чудеса оптических свойств



Двупреломление света (кальцит)



Плеохроизм (кордиерит) – открытие Америки и навигация ВВС США

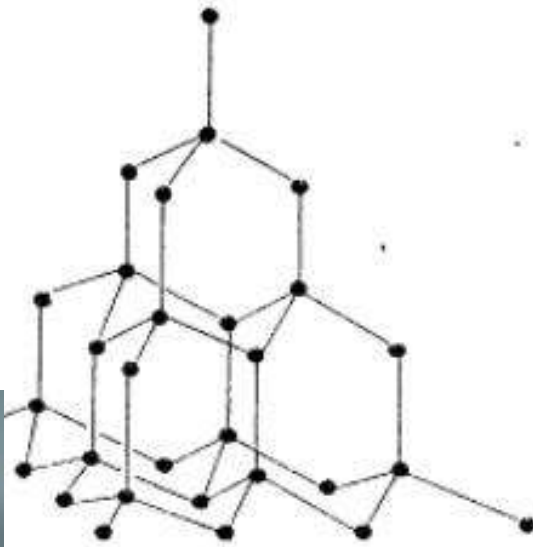


Александритовый эффект (хризоберилл)

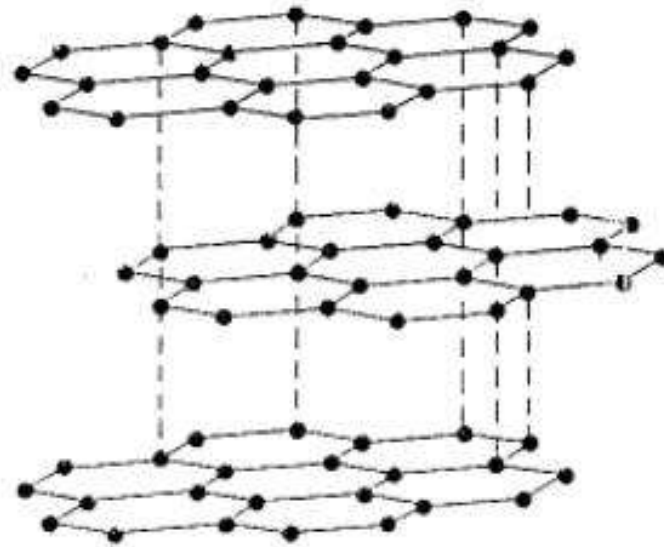


Чаша Ликурга (стекло с наночастицами)

Свойства вещества определяются его структурой



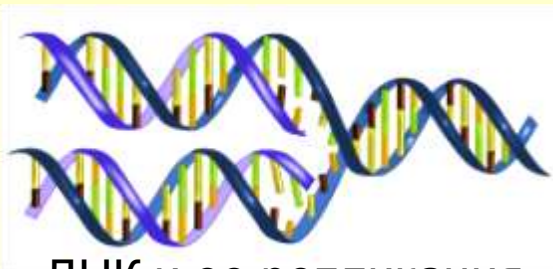
diamond



graphite



Пример: графит и алмаз имеют одинаковый химический состав (C), но противоположные свойства – сверхтвердый алмаз и сверхмягкий графит. Эти свойства объясняются различной структурой.



ДНК и ее репликация

Функции биомолекул определяются их структурой



Структура белков

Расшифровка кристаллических структур – одна из главных научных революций.

2014 – Международный Год Кристаллографии (ООН).



The Nobel Prize in Physics 1914

"for his discovery of the diffraction of X-rays by crystals"



Max von Laue



The Nobel Prize in Physics 1915

"for their services in the analysis of crystal structure by means of X-rays"



Sir William Henry Bragg



William Lawrence Bragg



The Nobel Prize in Chemistry 1985

"for their outstanding achievements in the development of direct methods for the determination of crystal structures"

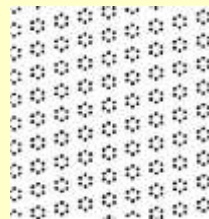


Herbert A. Hauptman

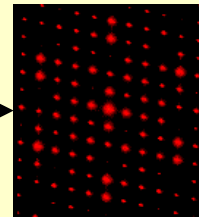


Jerome Karle

(from <http://nobelprize.org>)



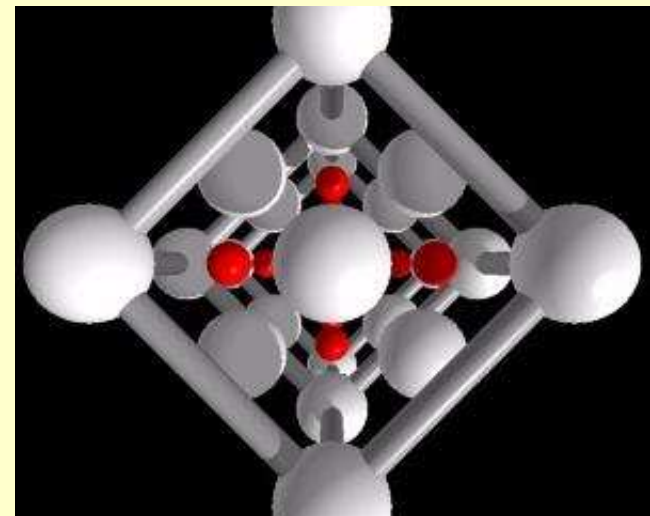
Структура



Дифракция

Сфалерит ZnS .

Одна из первых структур, расшифрованных в 1913 г.



Are Crystal Structures Predictable?

ANGELO GAVEZZOTTI*



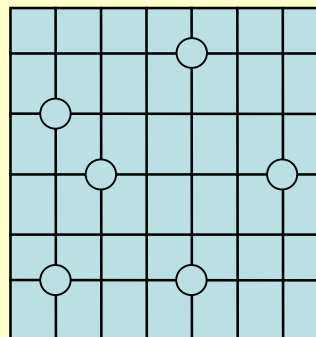
“No”: by just writing down this concise statement, in what would be the first one-word paper in the chemical literature, one could safely summarize the present state of affairs

ONE of the continuing scandals in the physical sciences is that it remains in general impossible to predict the structure of even the simplest crystalline solids from a knowledge of their chemical composition. Who, for example, would guess that graphite, not diamond, is the thermodynamically stable allotrope of carbon at ordinary temperature and pressure? Solids such as crystalline water (ice) are still thought to lie beyond mortals' ken.

J. Maddox
(*Nature*, 1988)

Задача – найти ГЛОБАЛЬНЫЙ минимум энергии. Перебором задачу не решить

$$C = \frac{1}{(V/\delta^3)} \frac{(V/\delta^3)!}{[(V/\delta^3) - N]!N!}$$



N _{atoms}	Variants	CPU time
1	1	1 sec.
10	10 ¹¹	10 ³ yrs.
20	10 ²⁵	10 ¹⁷ yrs.
30	10 ³⁹	10 ³¹ yrs.

RESEARCH NEWS

Crystal structure prediction – evolutionary or revolutionary crystallography?

S. L. Chaplot and K. R. Rao

CURRENT SCIENCE, VOL. 91, NO. 11, 10 DECEMBER 2006

Публикация о нашем методе USPEX
(Oganov & Glass, *J.Chem.Phys.* 2006)

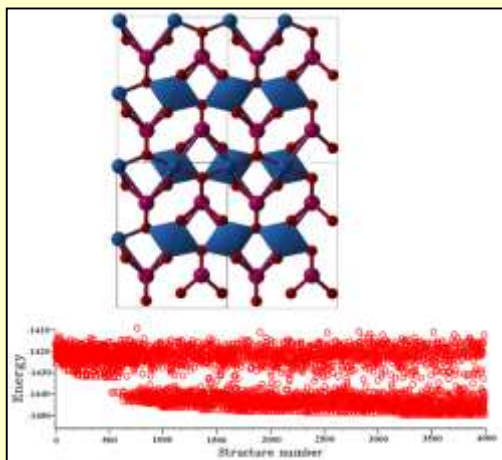
Проект USPEX

(Universal Structure Prediction: Evolutionary Xtallography)

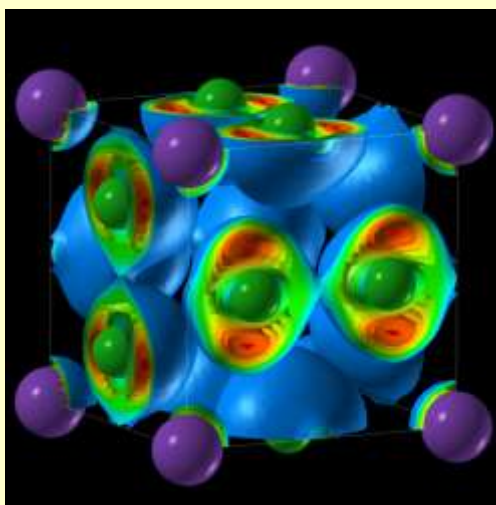
<http://uspex.stonybrook.edu>

- Сочетание эволюционного алгоритма (ARO & Glass, 2006) и квантовомеханических расчетов.
- Самая широкоиспользуемая программа в этой области (>1800 пользователей).
- Бесплатная для некоммерческих исследований.
- Потребовалось ~50 человеко-лет.
- ~200 публикаций, 2 патента США.

Сейчас можно предсказывать новые материалы с заданными свойствами на компьютере



1. Как предсказать новый материал?



2. Новая химия

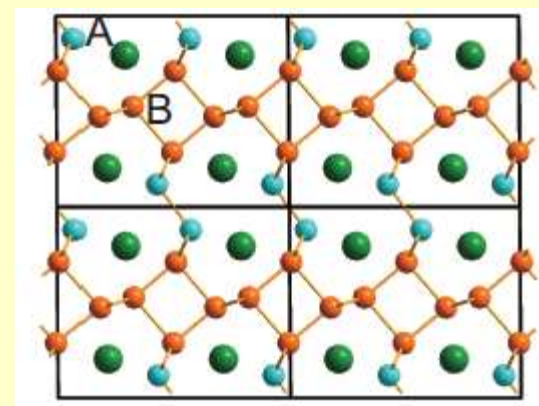
Периодическая Система меняется в экстремальных условиях?

Какова формула хлорида натрия?

Какой элемент самый инертный?

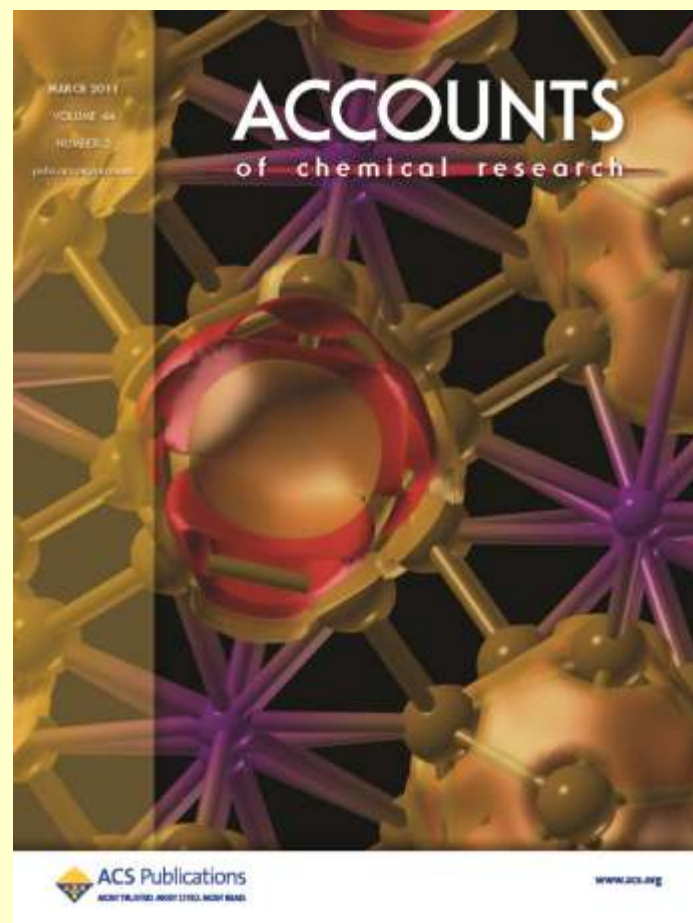
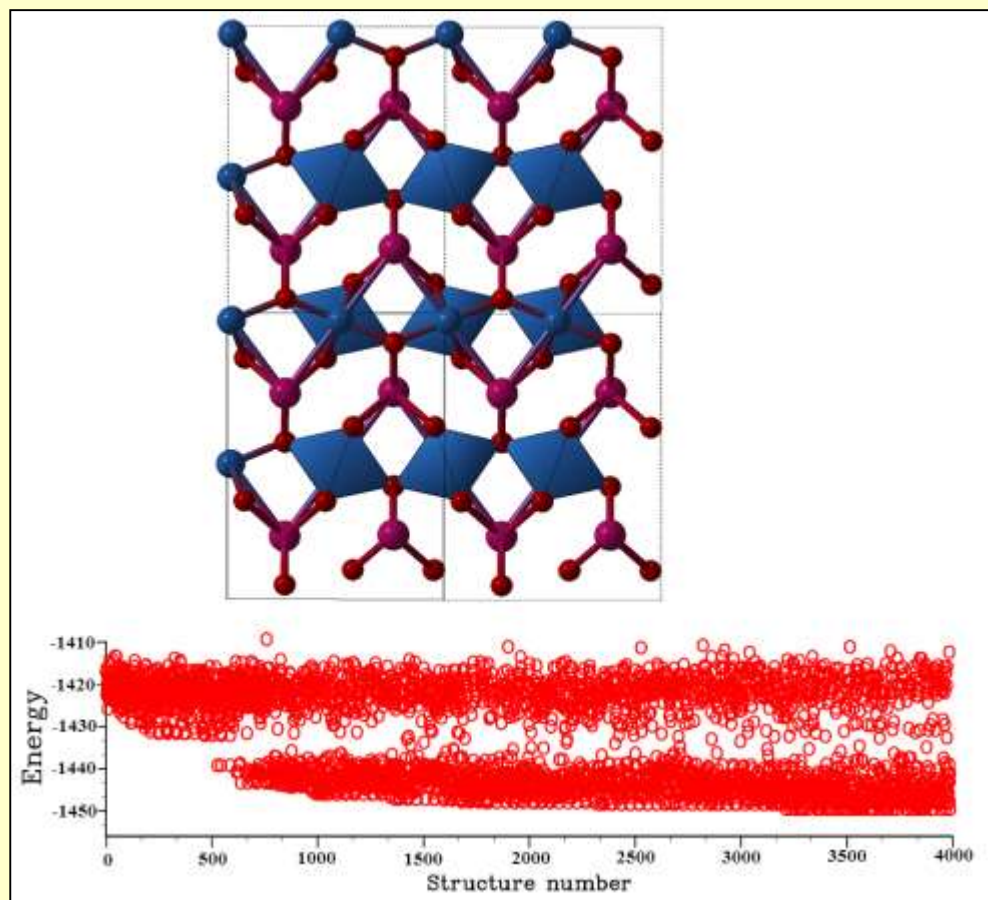
Какое топливо самое экологичное?

Почему минеральная пыль вызывает рак легкого?



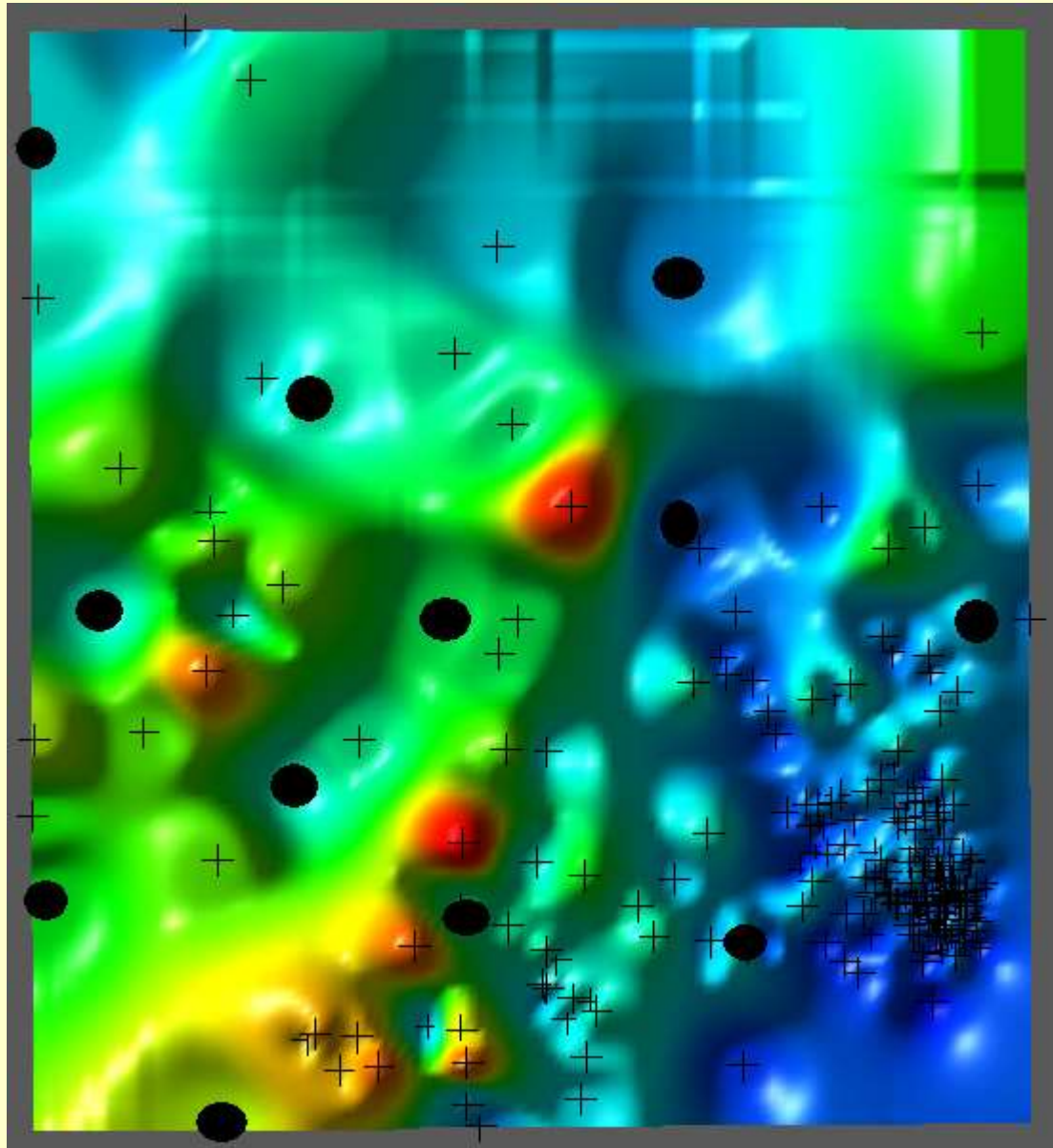
3. Новые материалы

1. Как предсказать новый материал?

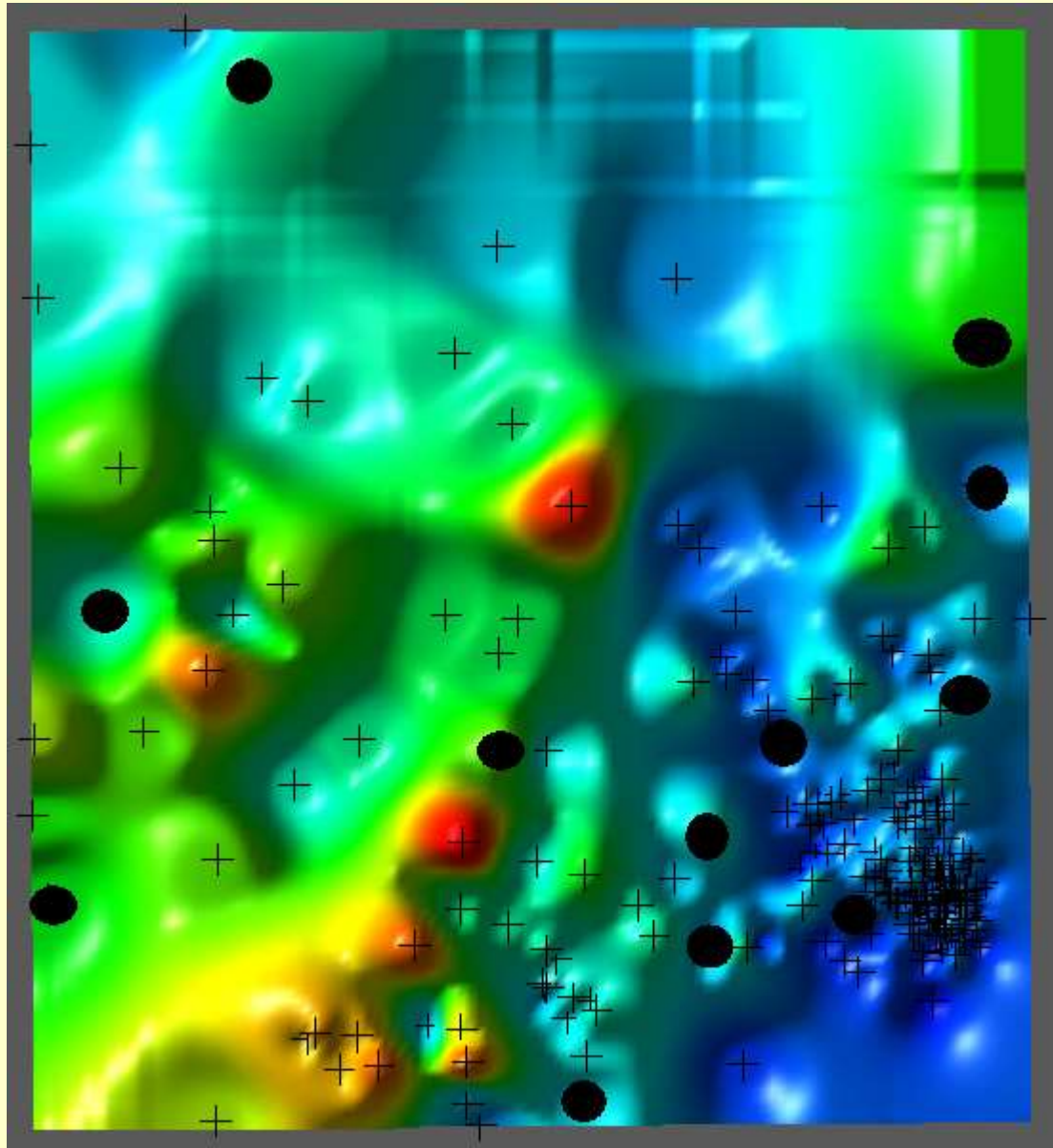


Oganov A.R., Lyakhov A.O., Valle M. (2011).
How evolutionary crystal structure prediction works - and why.
Acc. Chem. Res. 44, 227-237.

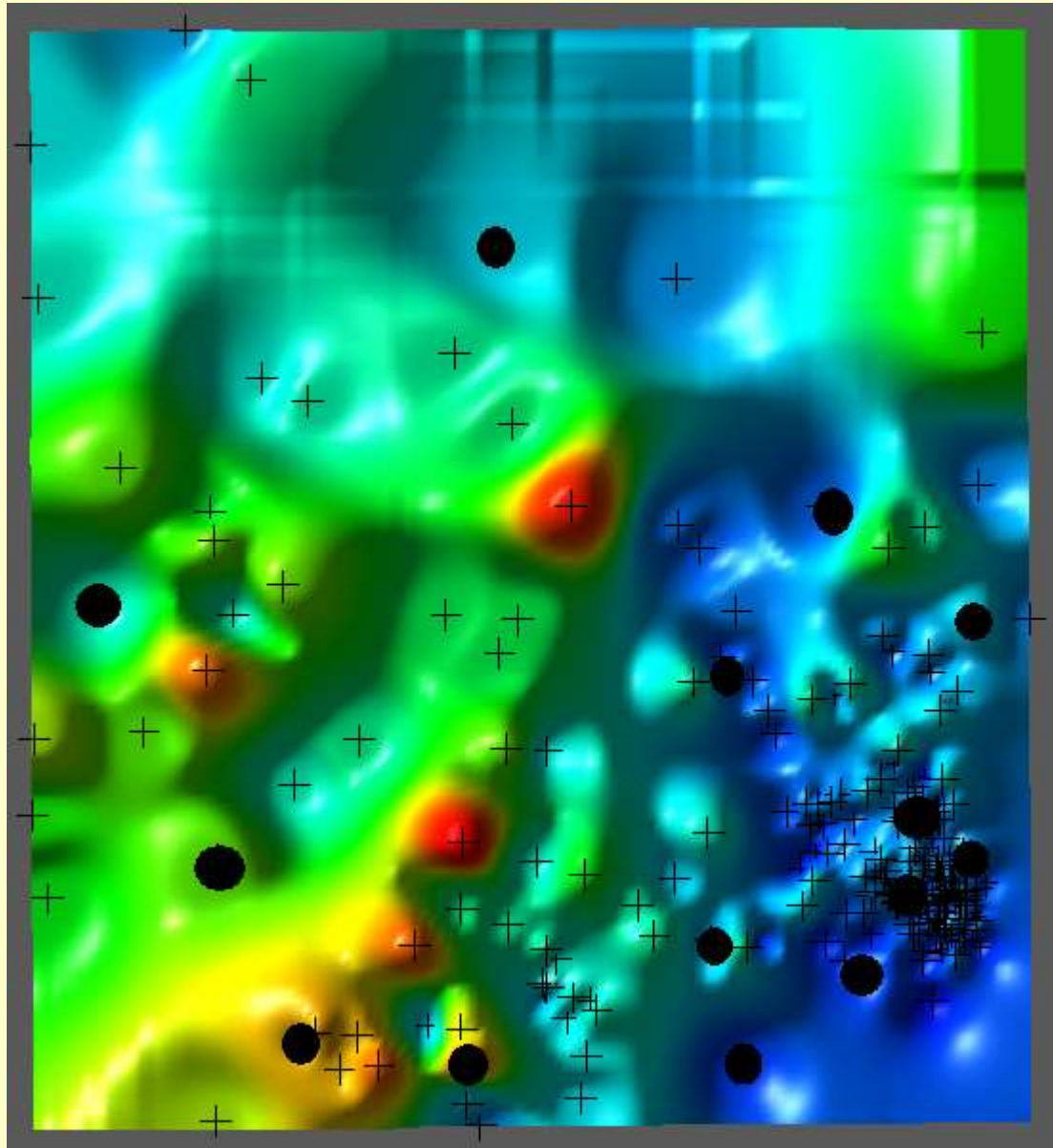
Эволюция фокусируется на наиболее перспективных областях пространства поиска



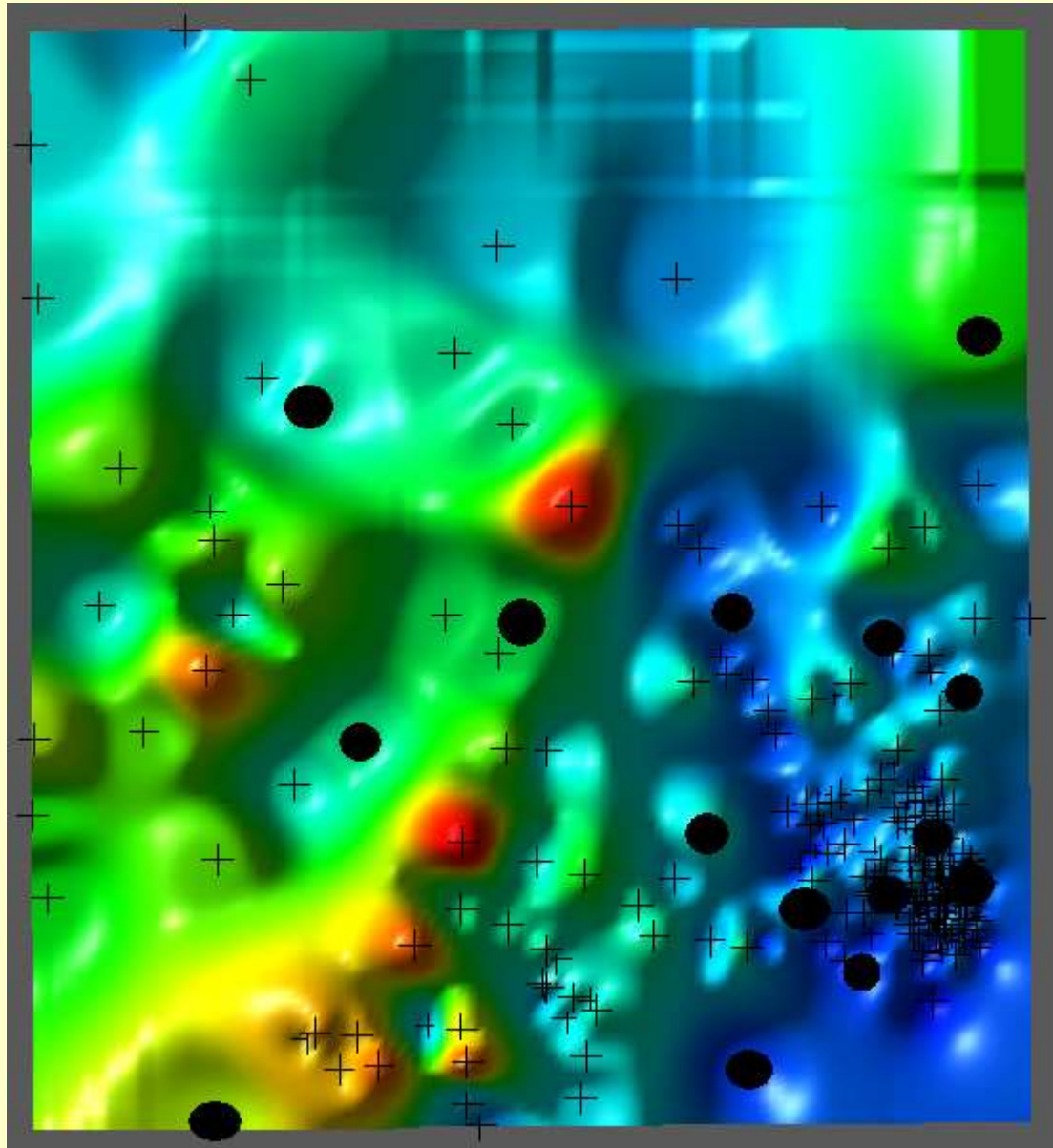
Эволюция фокусируется на наиболее перспективных областях пространства поиска



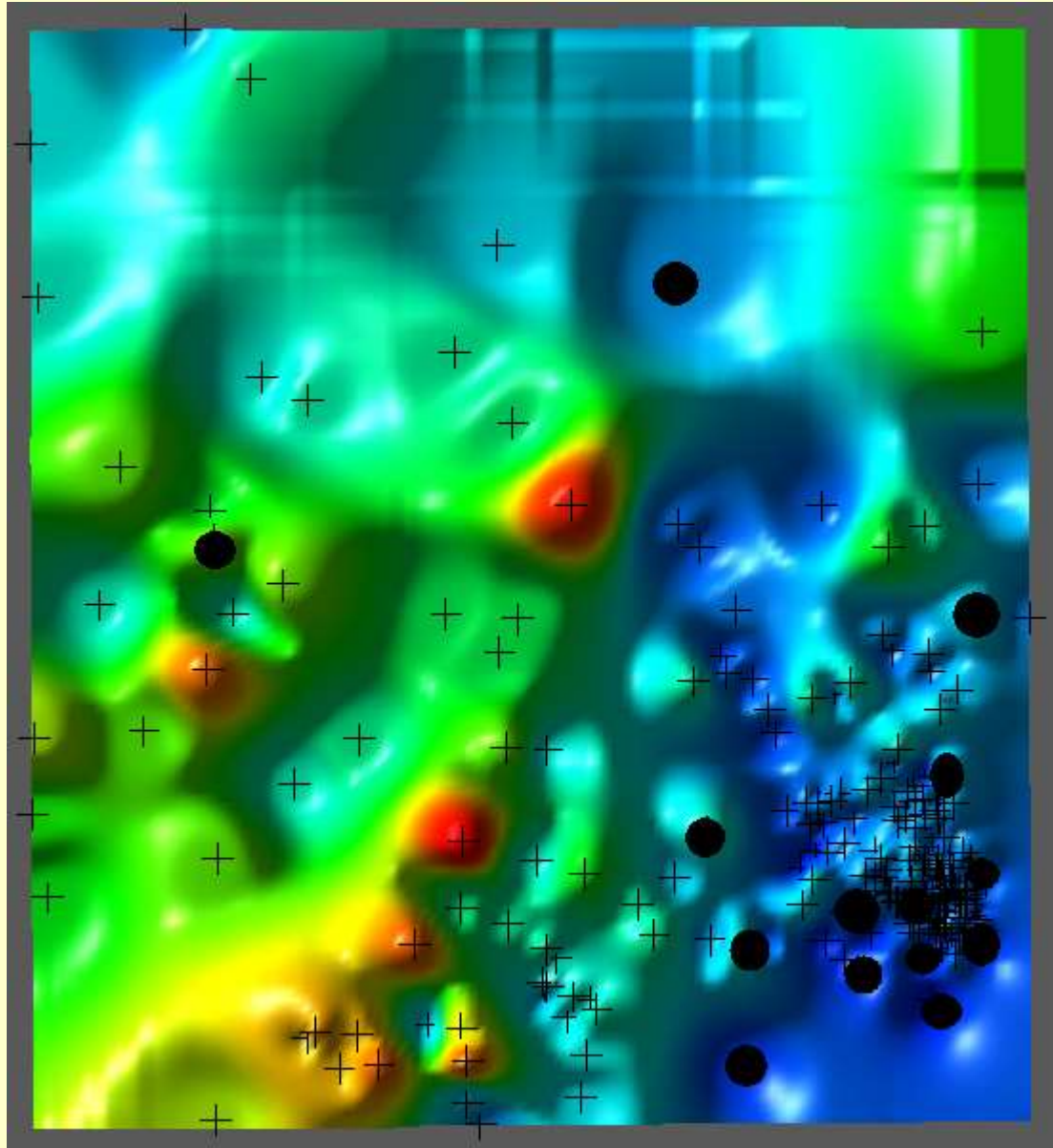
Эволюция фокусируется на наиболее перспективных областях пространства поиска



Эволюция фокусируется на наиболее перспективных областях пространства поиска



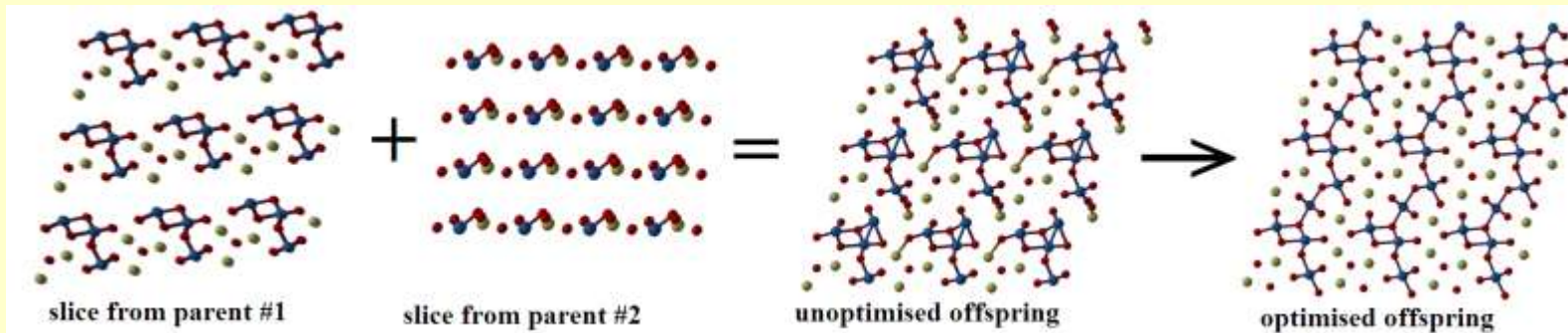
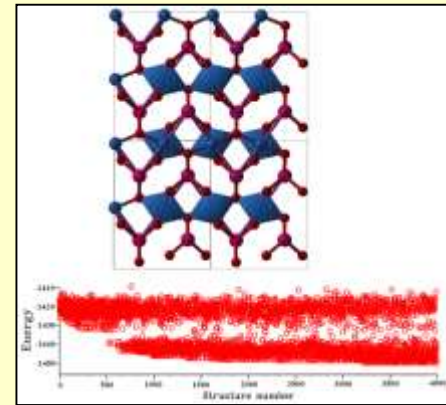
Эволюция фокусируется на наиболее перспективных областях пространства поиска



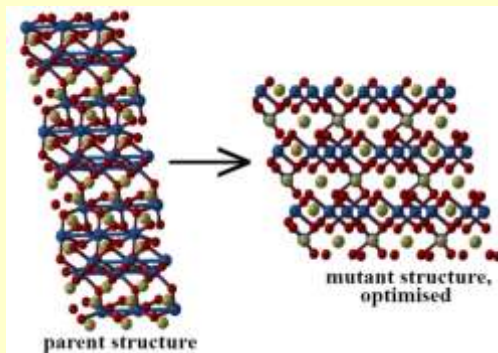
USPEX

(Universal Structure Predictor: Evolutionary Xtallography)

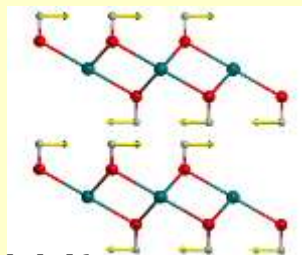
- (Случайная) начальная популяция
- Новое поколение структур производится только из лучших текущих структур



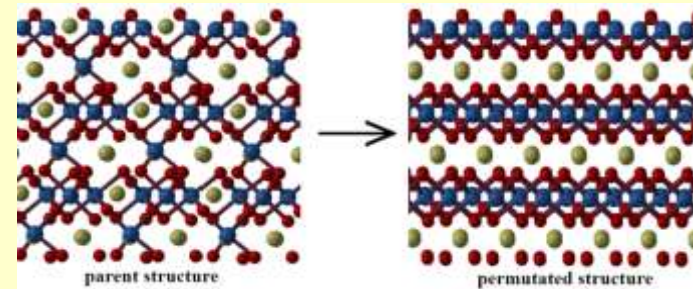
(1) Наследственность



(2) Мутация решетки

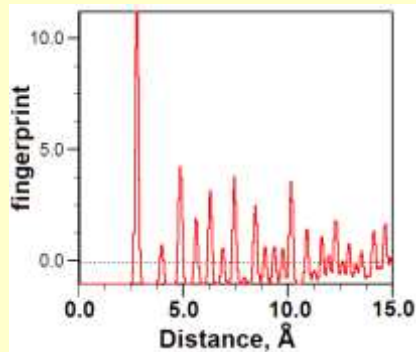


(3) Координатная мутация



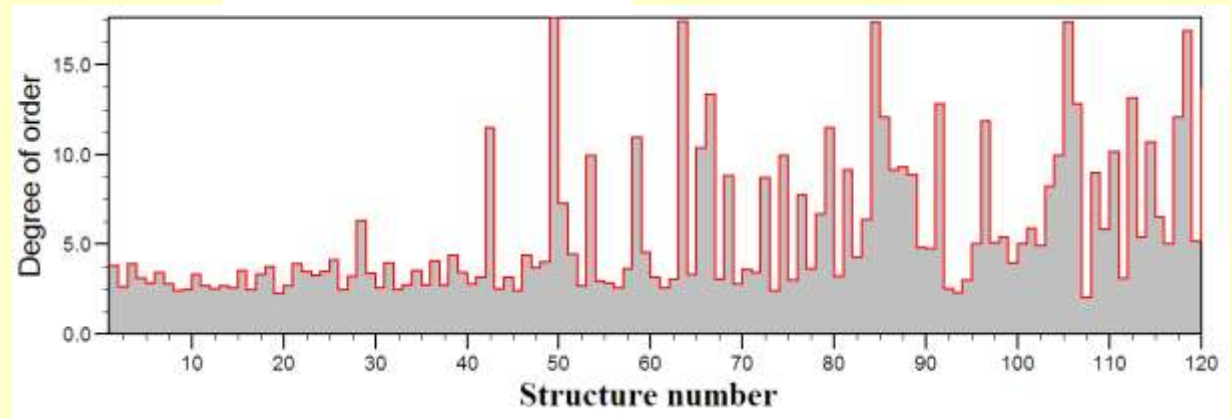
(4) Пермутация

Дополнительные приемы



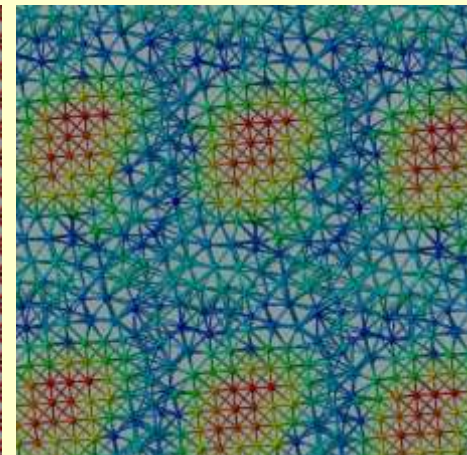
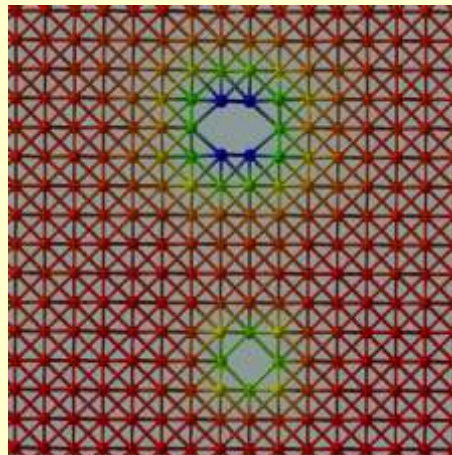
«Отпечаток пальцев»
структуры

$$\Pi = \frac{1}{V^{1/3}} \int_0^{\infty} f^2 dR \quad \text{- параметр порядка}$$



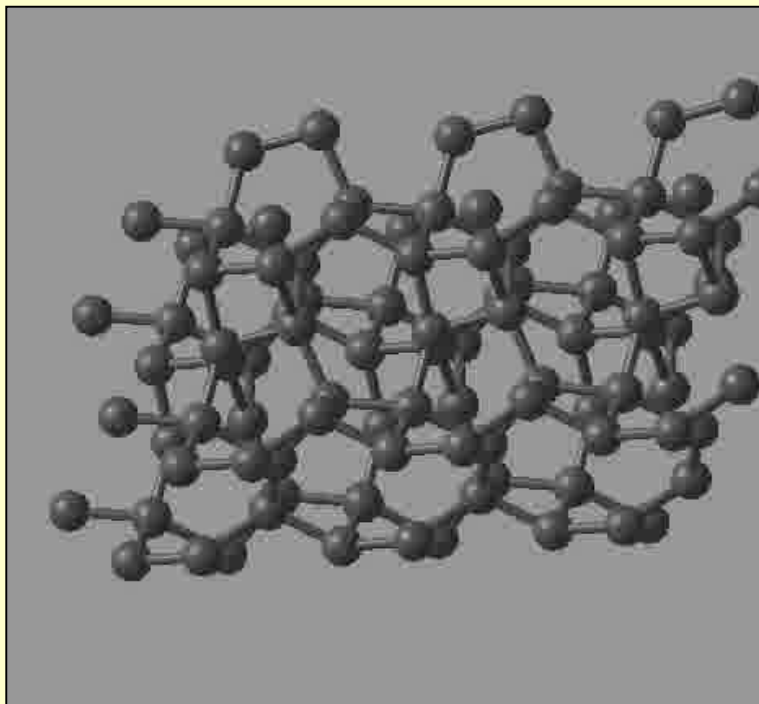
Рождение порядка из хаоса в эволюционном процессе
[«GOD = Generator Of Diversity» © С.Аветисян]

Локальный порядок –
указывает дефектные области

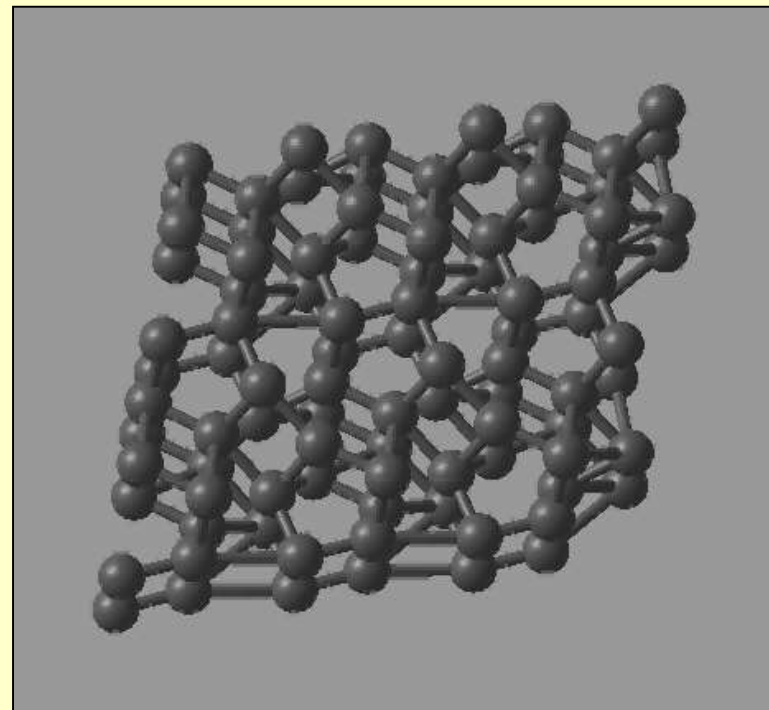


[ARO & Valle (2009), Lyakhov et al. (2010)]

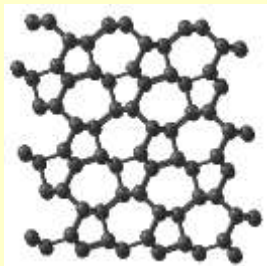
Тест: Фазы углерода при высоком давлении



100 ГПа: алмаз устойчив



2000 ГПа: bc8 фаза устойчива

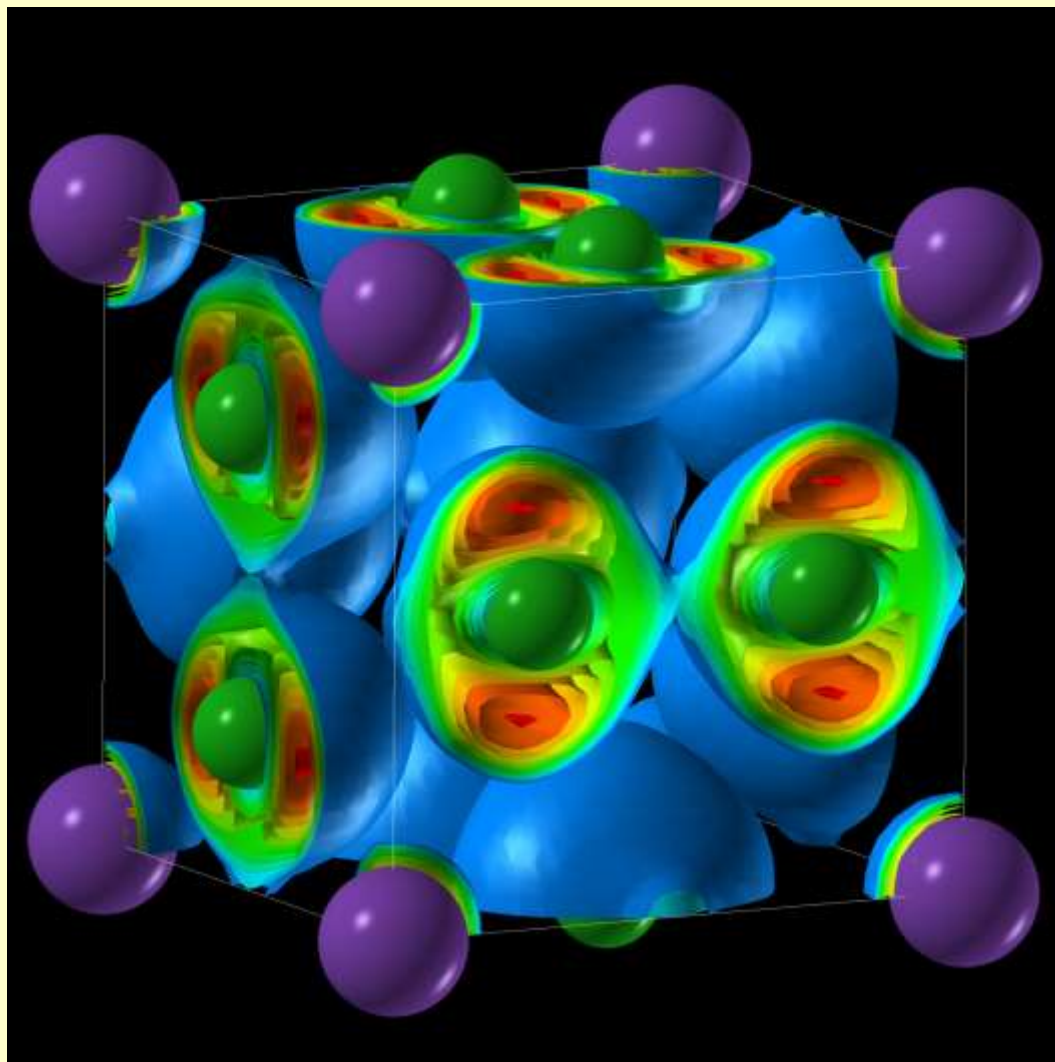


+ найдена метастабильная фаза, объясняющая «сверхтвёрдый графит»
(Li, ARO, et al., PRL 2009)

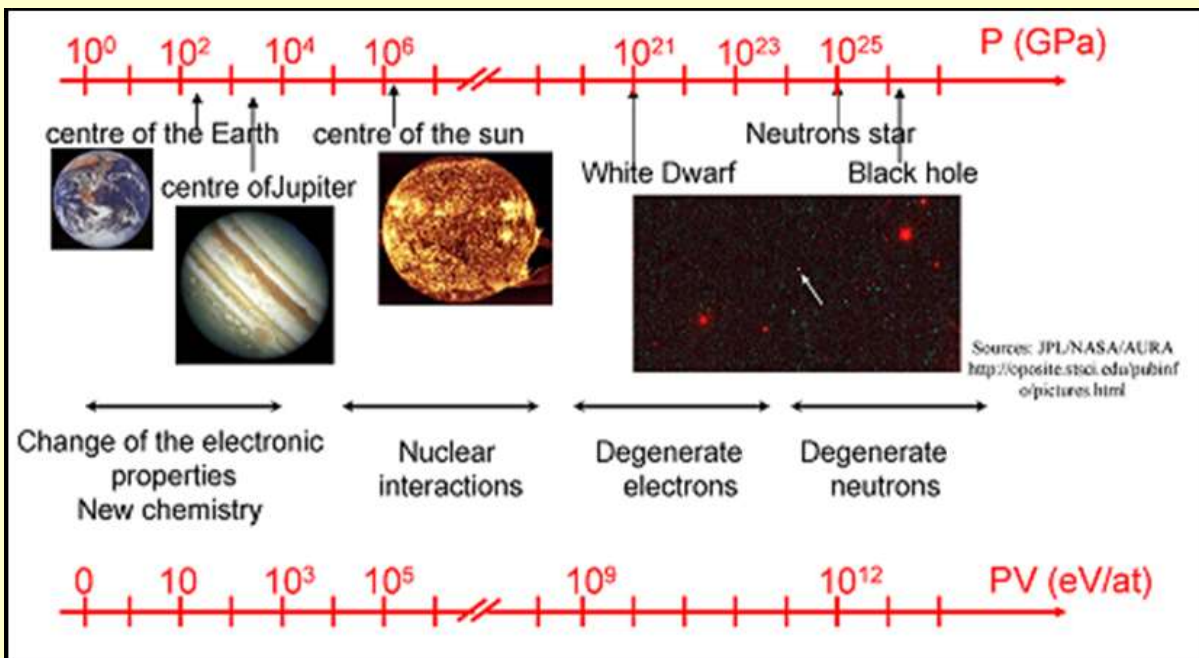
Метастабильная bc8 фаза кремния известна (Kasper, 1964)

[ARO & Glass, J.Chem.Phys. (2006)]

2. Новая химия



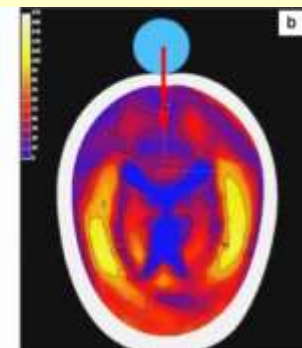
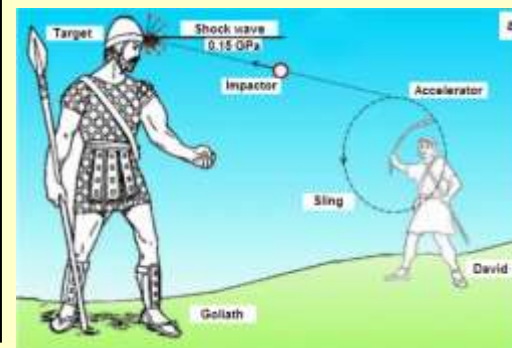
Вещество под давлением в природе



P.W. Bridgman
1946 Нобелевский лауреат (Физика)

Масштаб: 100 ГПа = 1 Мбар =

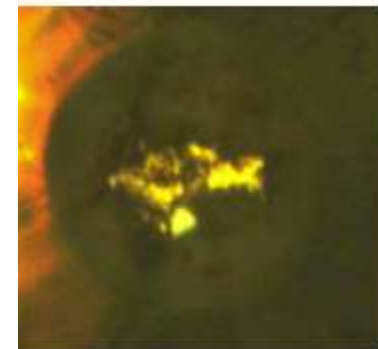
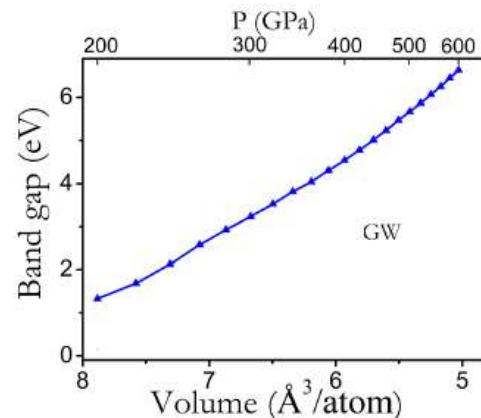
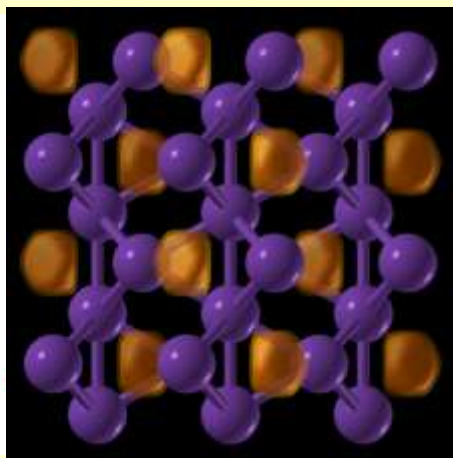
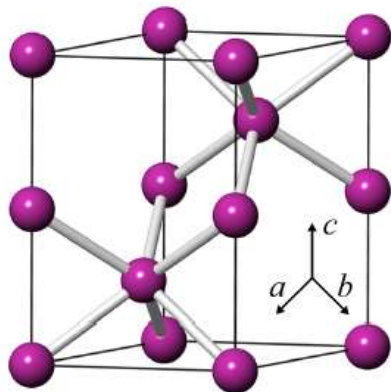
200x



Мы предсказали новую форму натрия, которая является прозрачным неметаллом!

Na

Натрий становится прозрачным
при давлении ~2 Мбар
(Ma, Eremets, ARO et al., *Nature* 2009)



199 GPa

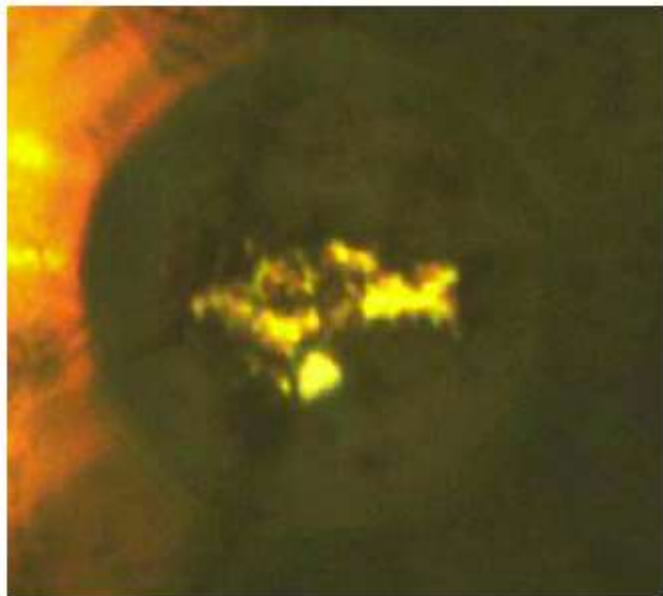
Электроны локализованы в «пустом месте» структуры, это и делает сжатый натрий неметаллом.

Такие вещества называют «электридами»
(по аналогии с хлоридами, фторидами, и т.д.)



Прозрачный натрий

Na

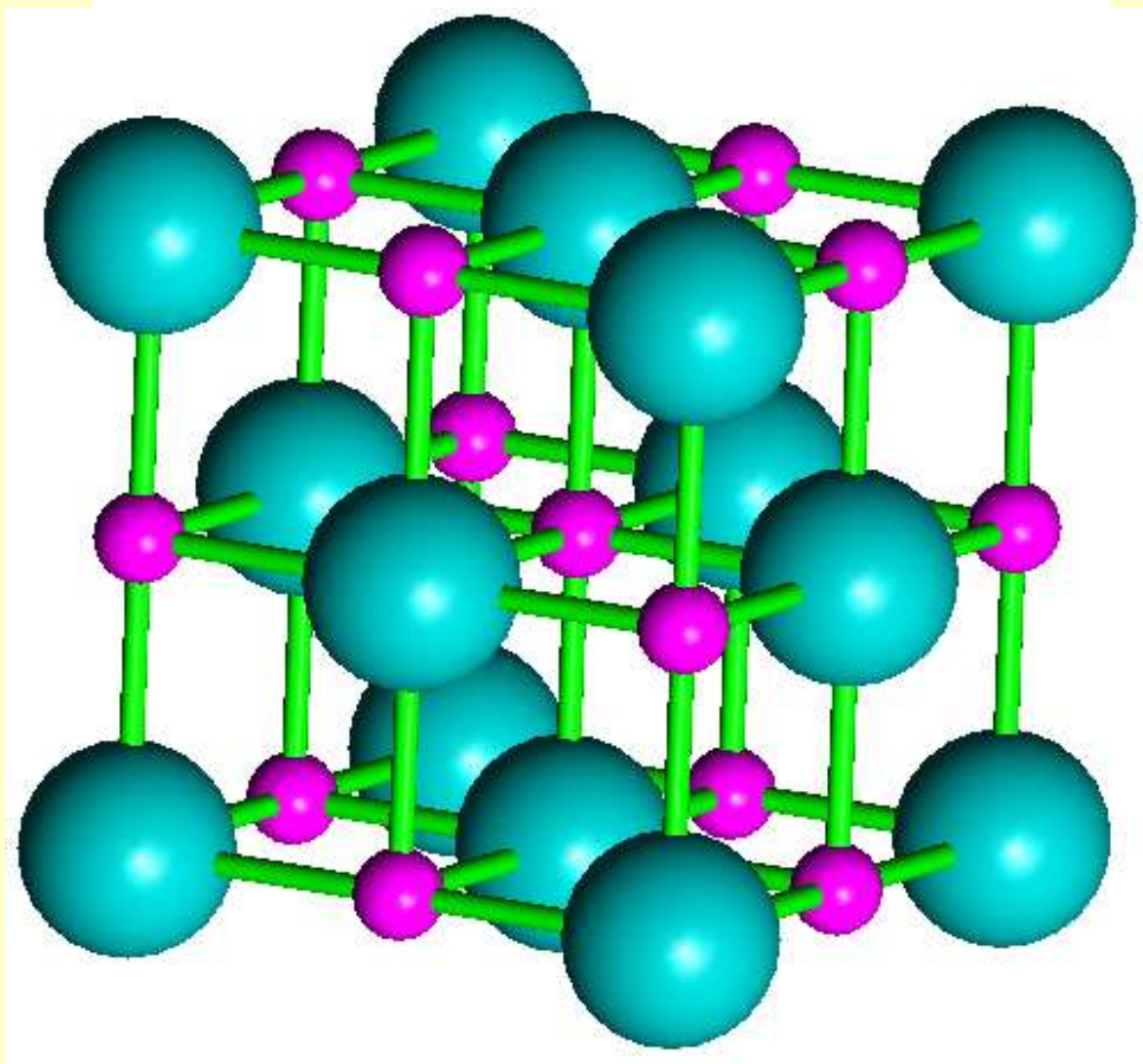


199 GPa



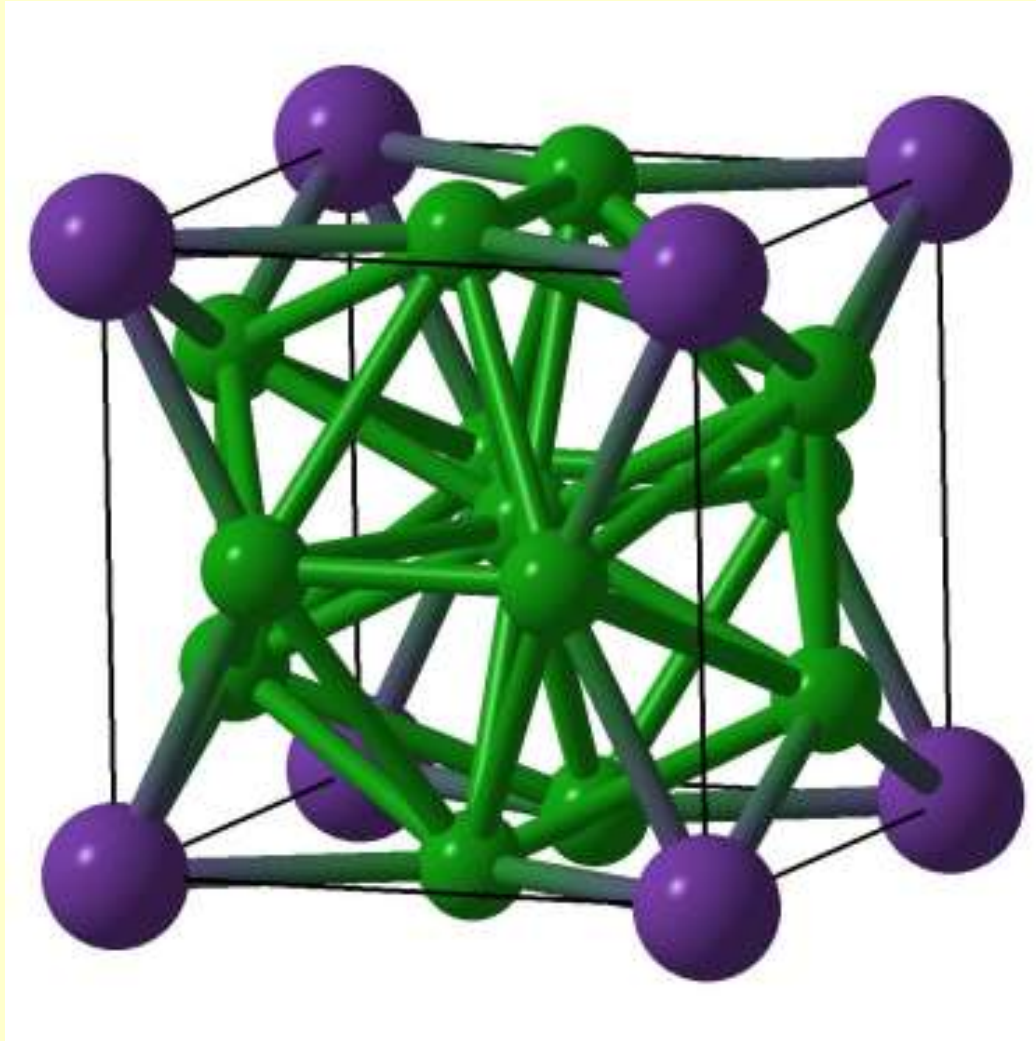
[Ma, Eremets, Oganov, Nature 2009]

Соль, известная нам



Na-Cl

«Сумасшедшая» соль



Weiwei Zhang

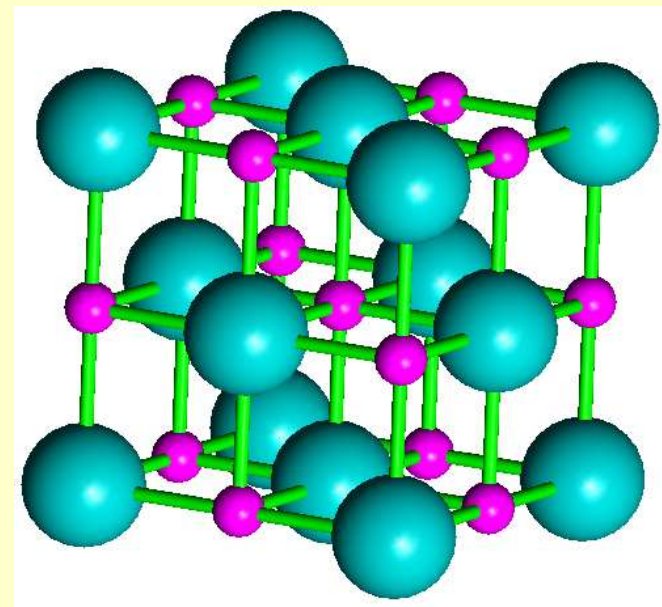
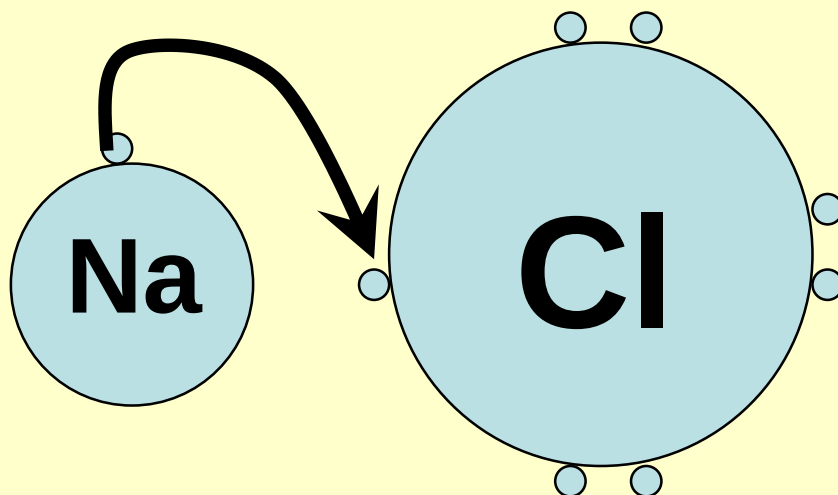
Na-Cl

Соль, известная нам



Классическая химия утверждает:

- Большая разница электроотрицательностей (2.2) $\Rightarrow$ ионная связь.
- Na и Cl должны образовать ионы Na^+ и Cl^- .
- Единственная возможность - NaCl.

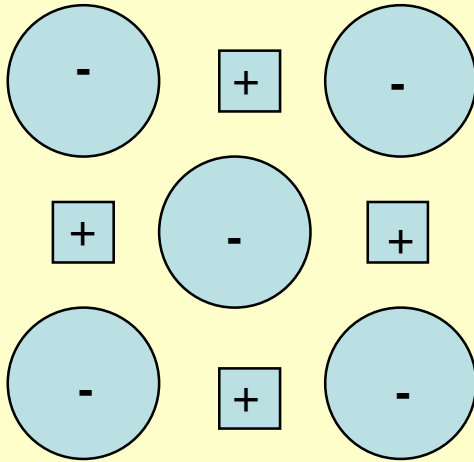


Кристаллическая структура
каменной соли NaCl

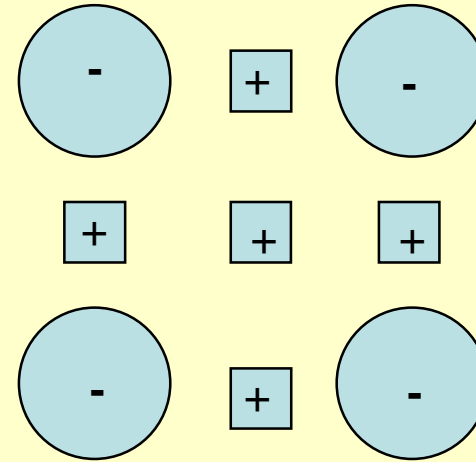
“Единственно возможное соединение - NaCl”

Na-Cl

Все остальные варианты запрещены или маловероятны.



Правильная
структура



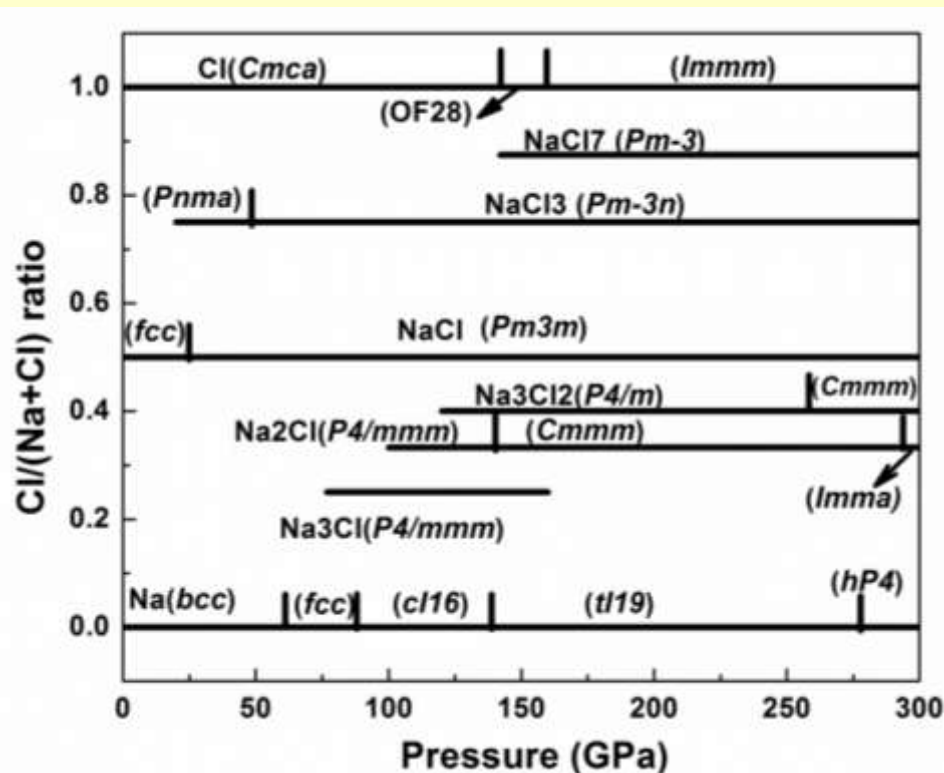
Неправильная структура

Дефекты, связанные с мизерным нарушением соотношения Na:Cl, дают окраску NaCl в редких случаях

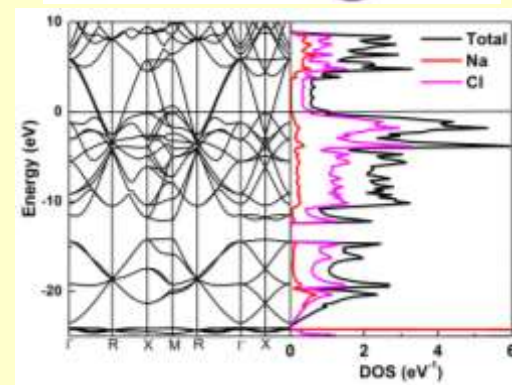
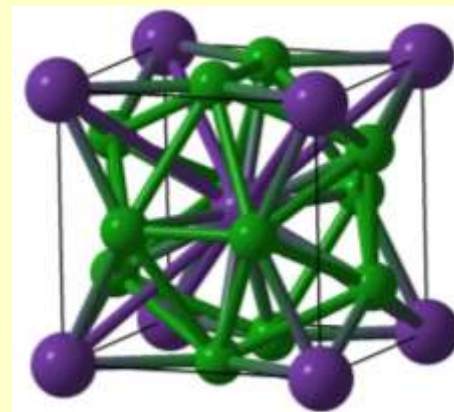


Необычная химия самого обычного вещества

- Хлориды натрия: Na_3Cl , Na_2Cl , Na_3Cl_2 , NaCl , NaCl_3 , NaCl_7 устойчивы под давлением (Zhang, ARO, et al. *Science*, 2013). Подтверждены экспериментом!



Области устойчивости хлоридов натрия

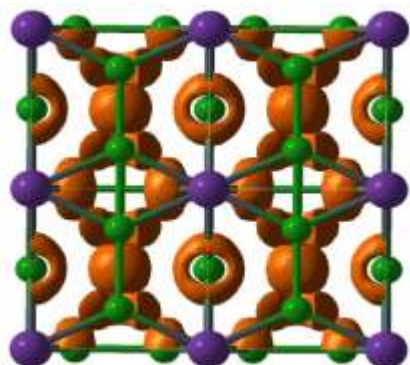
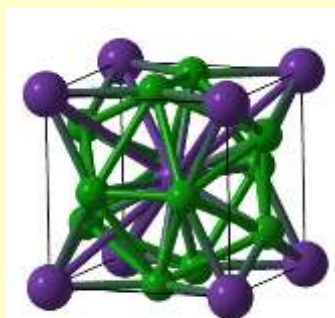
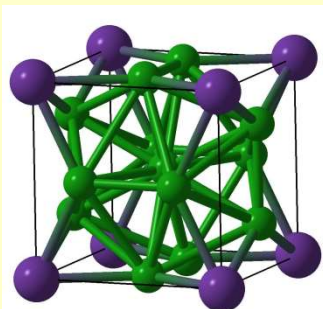


Атомная и электронная структура NaCl_3

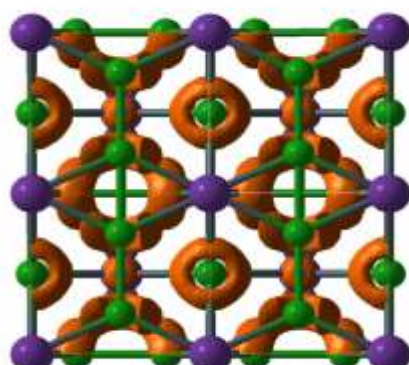
[Zhang, ARO, et al., *Science* (2013)]

«Сумасшедшие» хлориды натрия

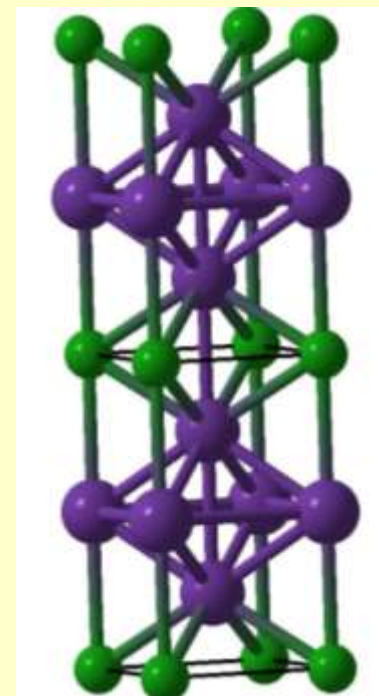
- NaCl_7 : некоторые атомы Cl несут ПОЛОЖИТЕЛЬНЫЙ заряд (+0.07).
- Na_3Cl : 2D-металл



NaCl_7



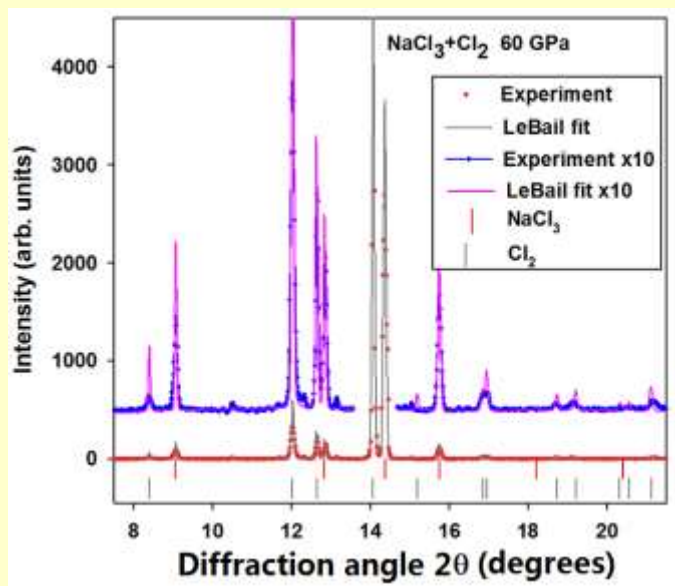
NaCl_3



Na_3Cl

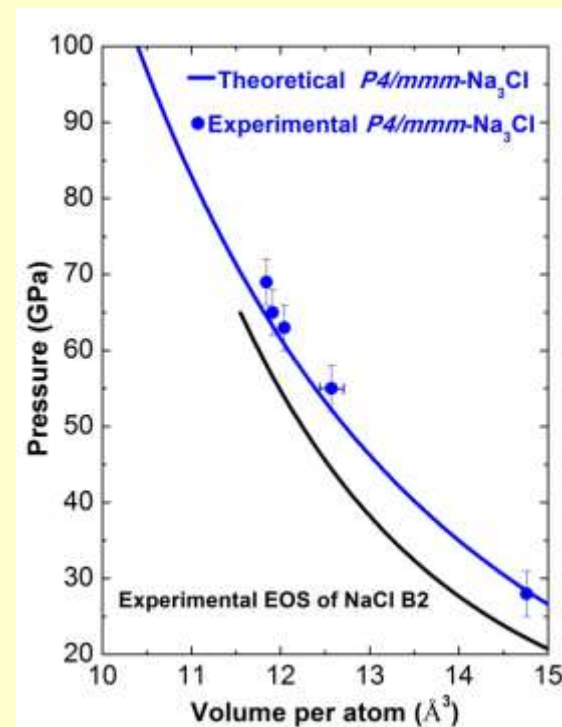
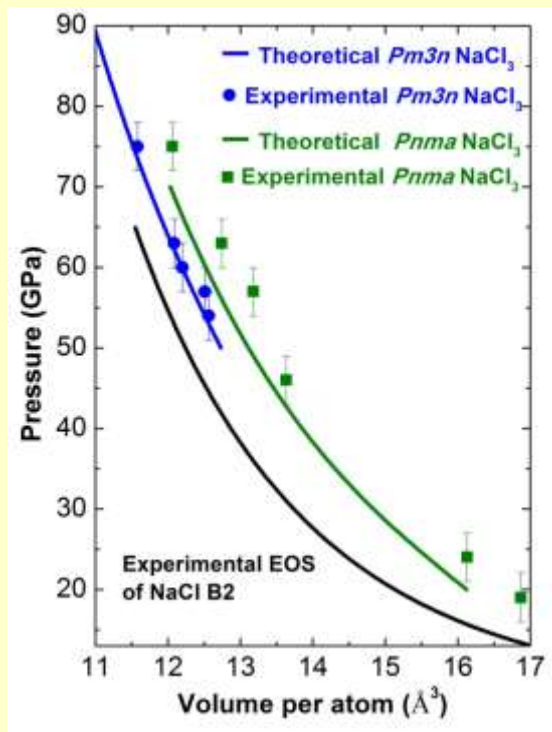
[Zhang, ARO, et al., Science (2013)]

Экспериментальное подтверждение NaCl_3 и Na_3Cl



$\text{Pm}3\text{n NaCl}_3$

$a = 4.6110(3) \text{ \AA}$ - эксперимент
 $a = 4.602 \text{ \AA}$ - теория



Уравнения состояния NaCl_3 (слева) и Na_3Cl (справа): теория и эксперимент

Какой элемент – самый инертный?

- Гелий или неон.
- Гелий - 2^й по распространенности элемент во Вселенной (24 wt.%).

- Гелий:

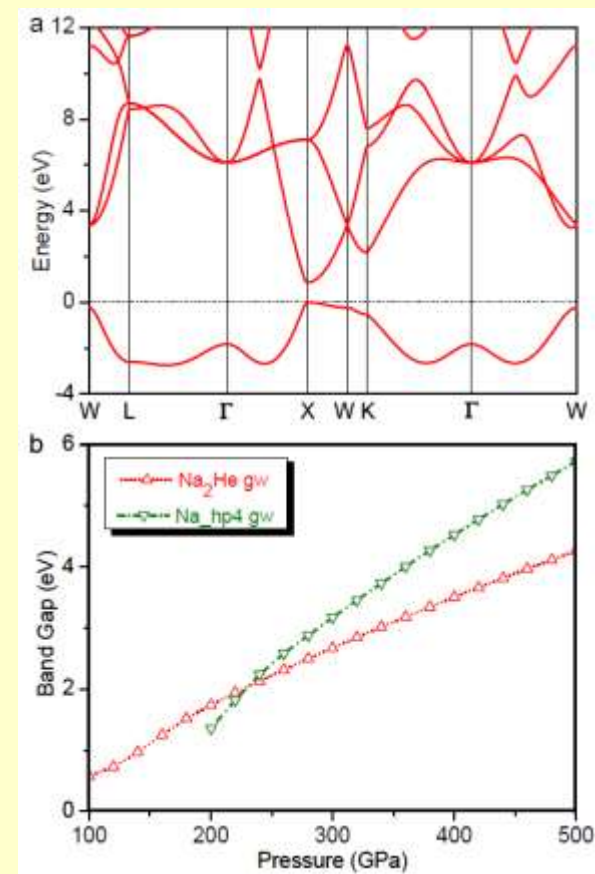
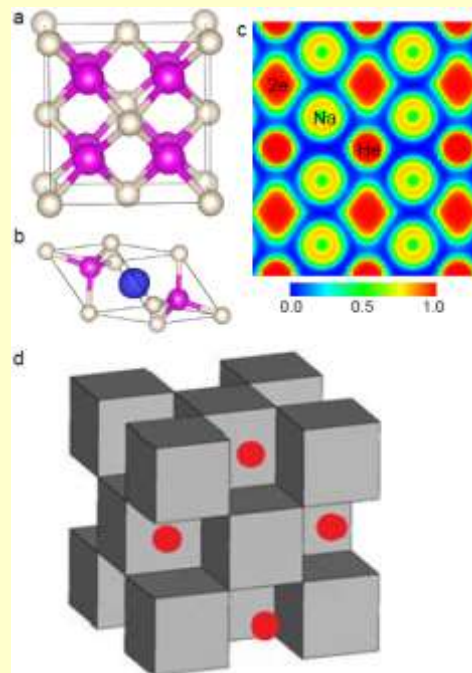
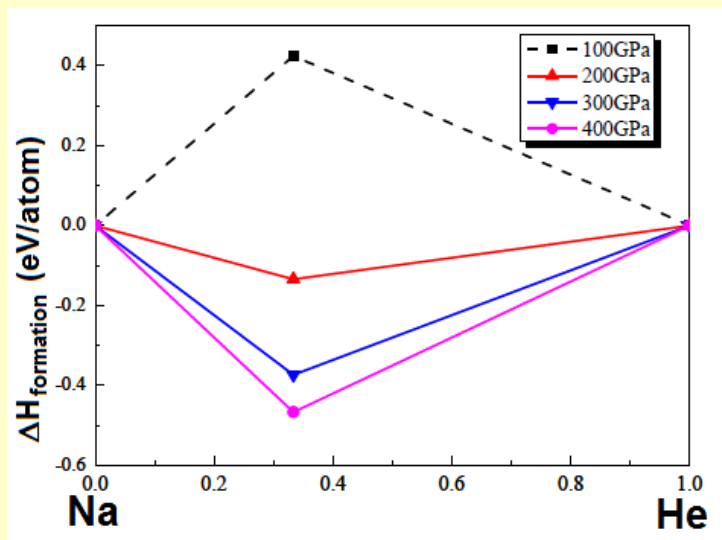
Ионизационный потенциал = 24.39 эВ (рекорд!)

Сродство к электрону = 0.08 эВ

- Стабильных при нормальных условиях соединений не известно.
- NeHe₂ существует под давлением (Loubeyre et al., 1993).

Неожиданная химия гелия: устойчивое соединение Na_2He (Dong, ARO, et al., 2014)

Na-He

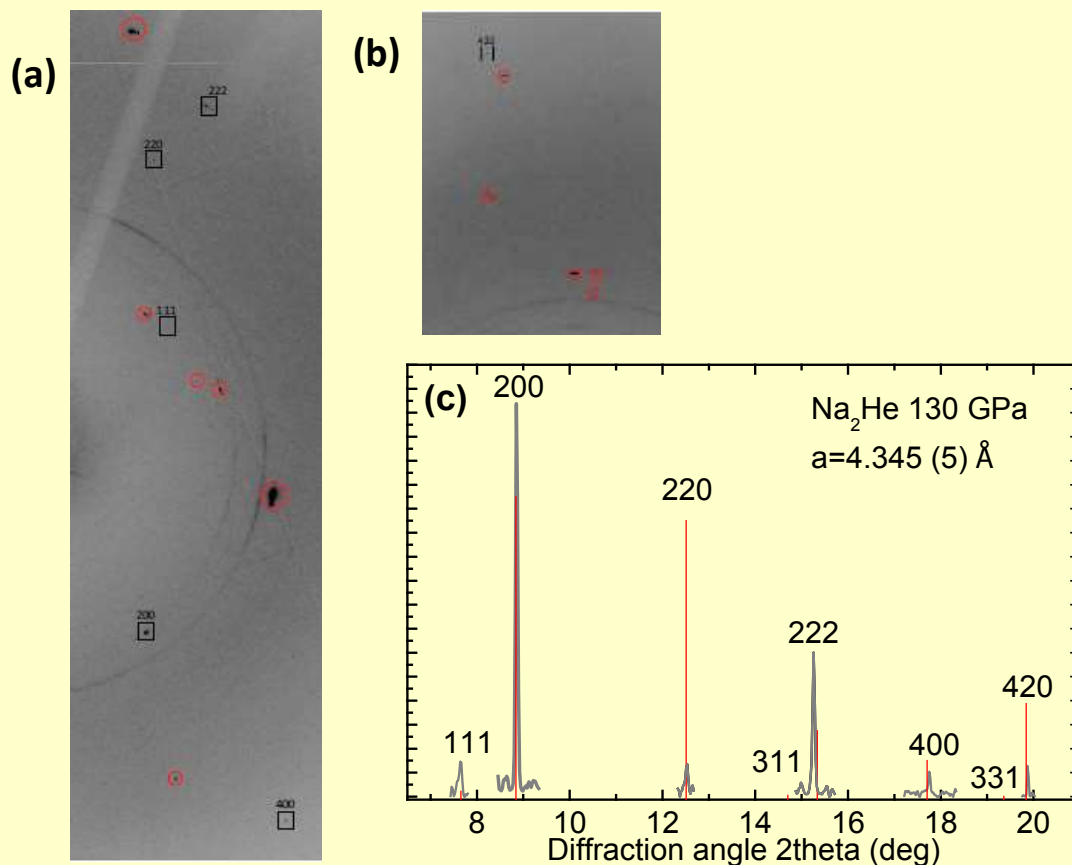


1. Na_2He устойчив при >120 ГПа, и до >1000 ГПа.
2. Прозрачный диэлектрик.
3. Запрещенная зона расширяется под давление.

[Dong, ARO, et al., submitted (2014)]

Неожиданная химия гелия: устойчивое соединение Na_2He (Dong, ARO, et al., 2014)

Na-He

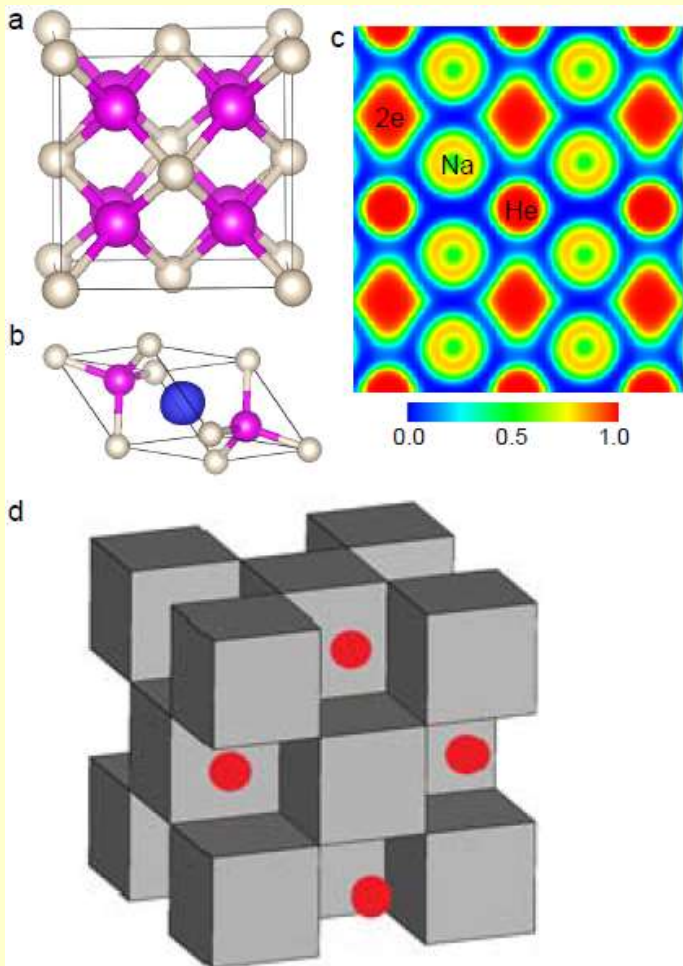


Рентгеновская дифракция Na_2He при 130 ГПа.

[Dong, ARO, et al., submitted (2014)]

Неожиданная химия гелия: устойчивое соединение Na_2He (Dong, ARO, et al., 2014)

Na-He

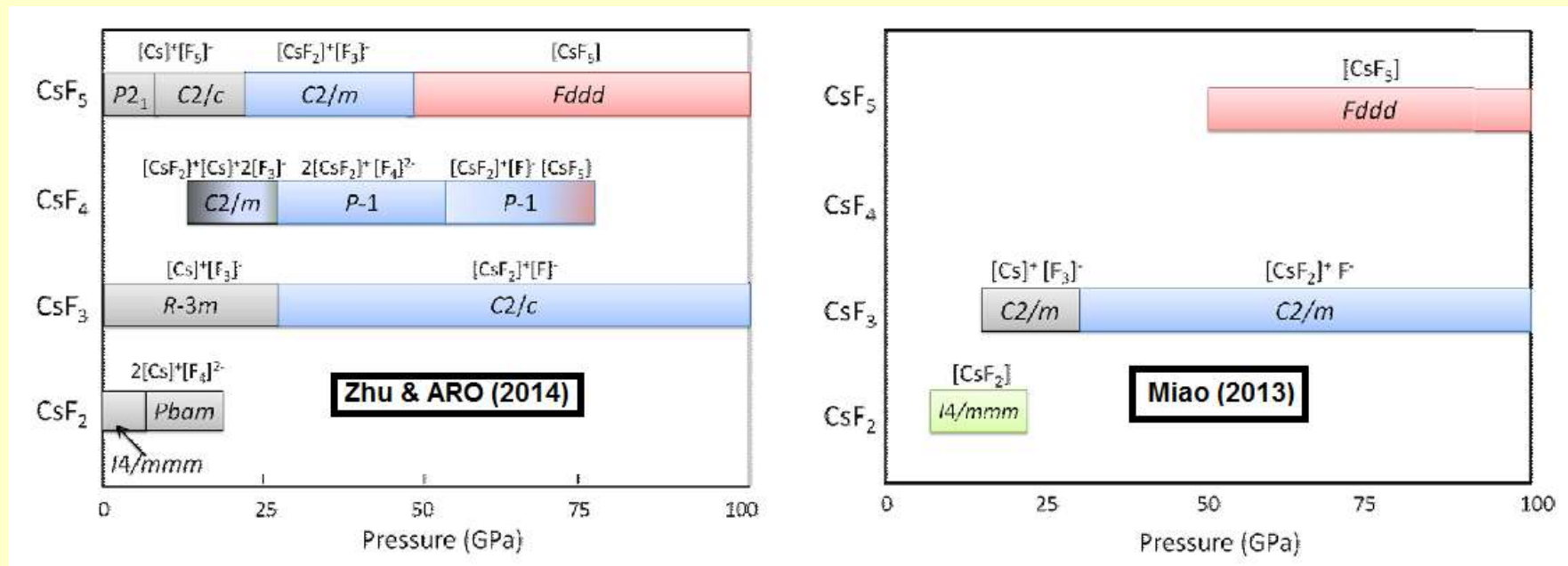


1. Можно стабилизировать, введя атом-акцептор электронной пары.
2. Na_2HeO – устойчив уже при 14 ГПа.

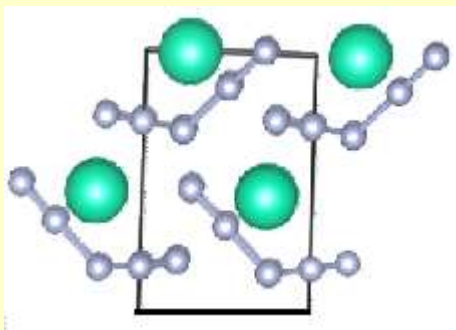
[Dong, ARO, et al., submitted (2014)]

«Запрещенная» химия может найти практические применения

Cs-F



Фазовая диаграмма системы Cs-F по Miao (2013) и исправленная (Zhu & ARO, 2014)



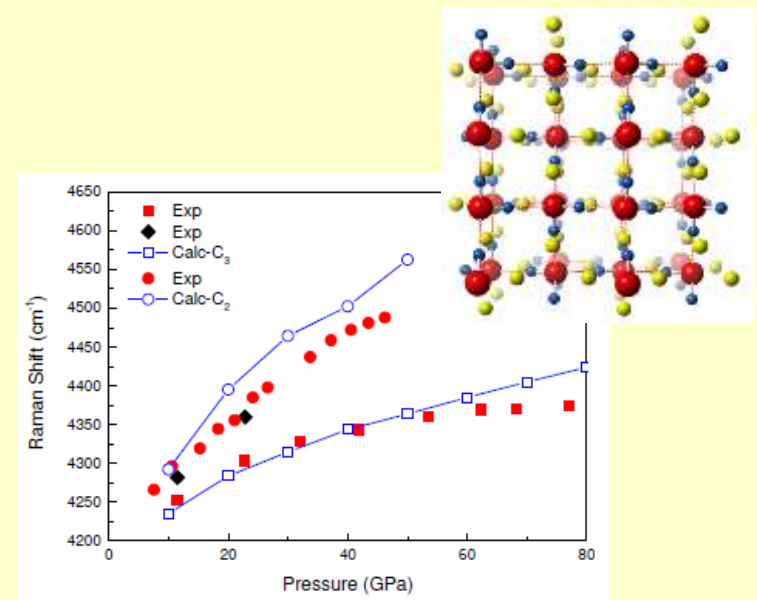
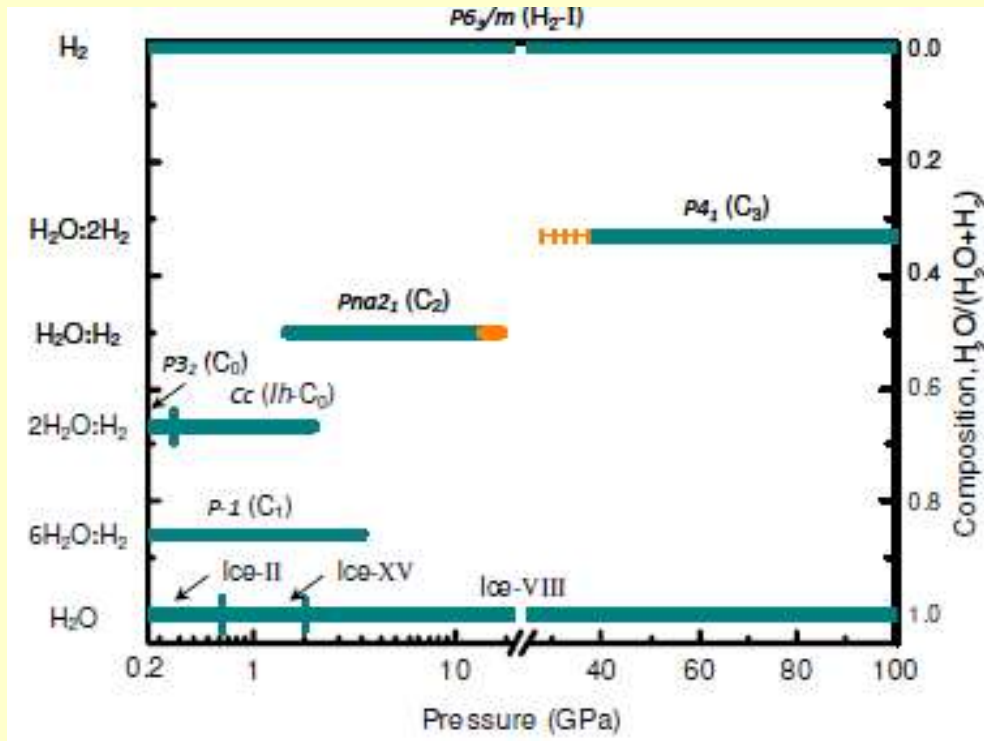
Структура CsF₅,
устойчивая при 1 атм

- CsF₂, CsF₃, CsF₅ стабильны при 1 атм и могут быть использованы для хранения и транспортировки фтора
- Температура разложения – порядка 300 К.
- Предсказаны аналогичные соединения хлора.
- Патентная заявка США – декабрь 2013 г.

[Zhu & ARO, submitted (2014)]

Есть ли стабильные соединения водорода и кислорода, помимо воды/льда (H₂O)?

H-O



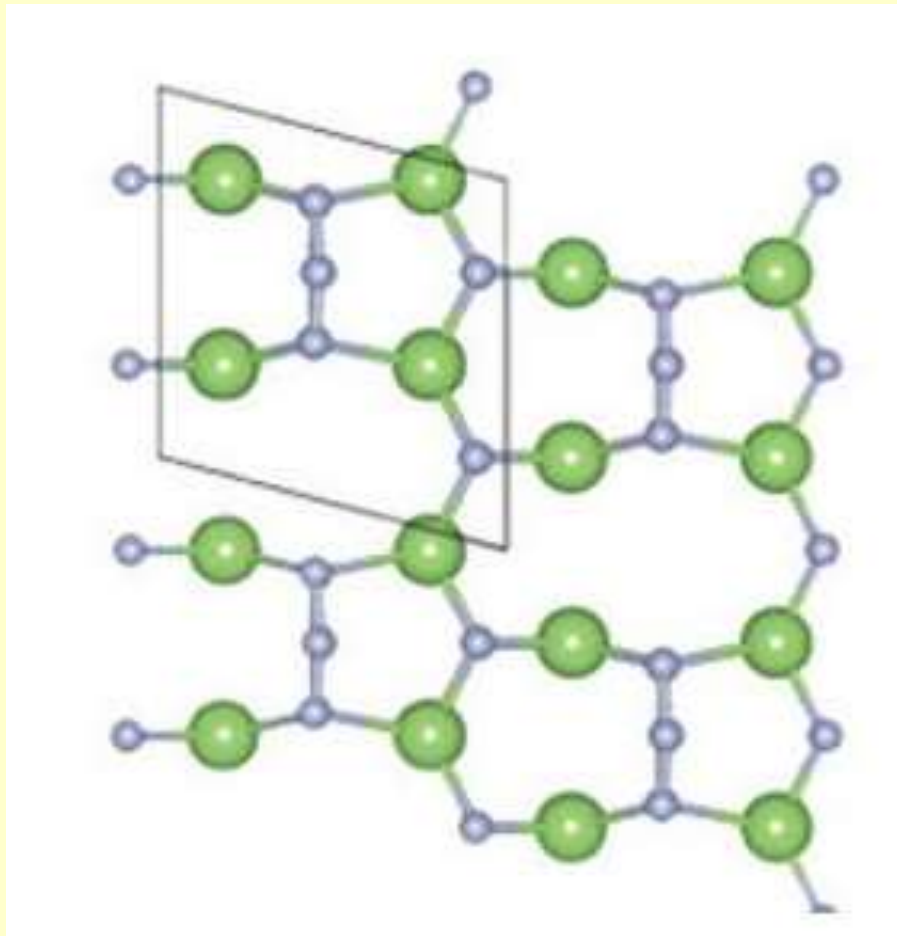
Структура и рамановские частоты гидридов водорода

Фазовая диаграмма системы H₂O-H₂

1. H₂O*2H₂ (=H₆O!) содержит 18wt% легко удаляемого водорода!
2. Экологически чистое топливо, но устойчивое только при >38 ГПа.
3. Объясняет экспериментальные данные Machida (2011).

[Qian, ARO, Scientific Reports (2014)]

Экстремальная химия – повсюду

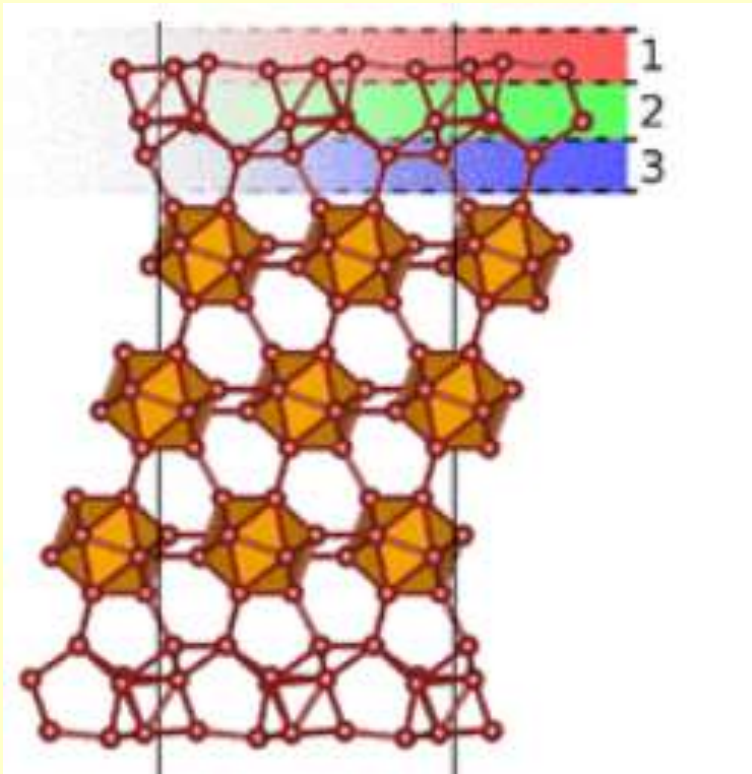


Поверхность бора: металл или полупроводник?

2013: Amsler et al. (PRL) предсказали металлическую поверхность.

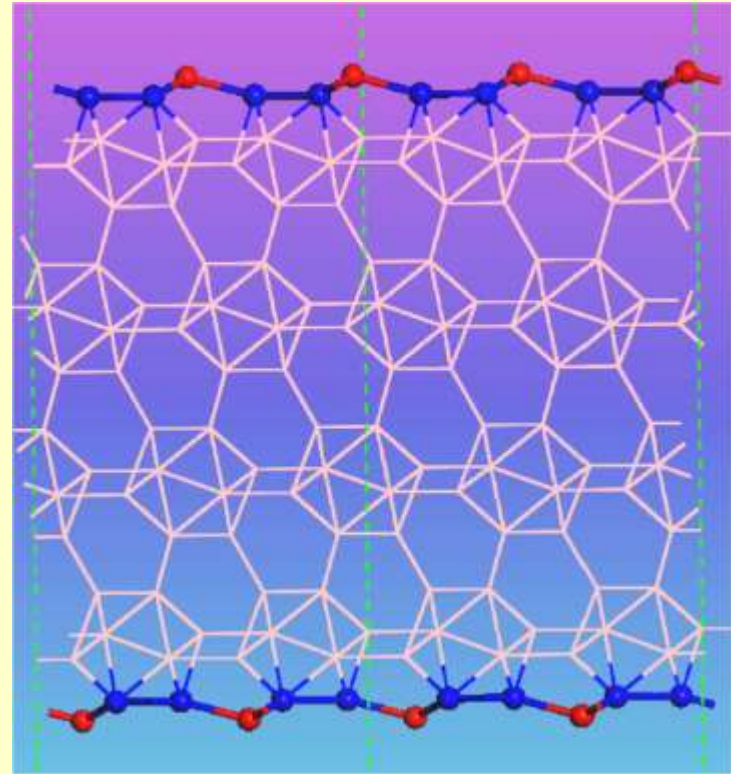
Полупроводники с металлической поверхностью – «топологические изоляторы», релятивистский эффект.

2014: Zhou+ ARO нашли гораздо более устойчивую полупроводниковую поверхность.



Amsler (2013): сложная металлическая поверхность.

Поверхностная энергия 171 мэВ/Å^2



Zhou+ARO (2014): простая полупроводниковая поверхность.

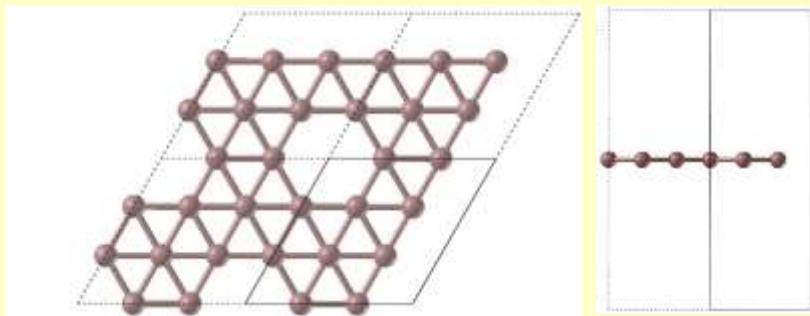
Surface energy 128 meV/Å^2

Двумерный бор: новый материал с релятивистскими «безмассовыми» электронами

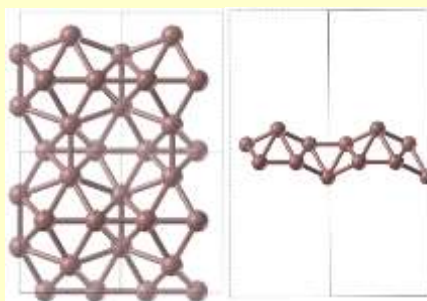
2007: Tang et al. (PRL) предложили структуру альфа-листа

2011: Luo et al. (JACS) подтвердили альфа-лист

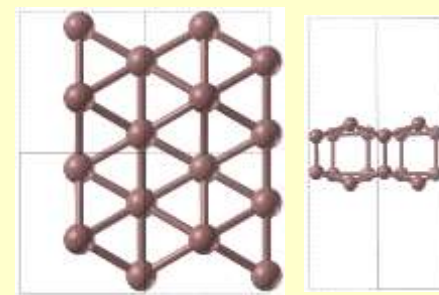
2013: Zhou, Zhu, ARO нашли гораздо более устойчивые структуры



Альфа-лист

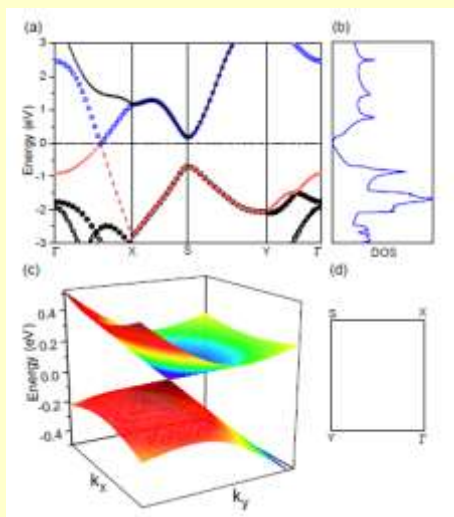


Структура 1,
60 мэВ/атом выгоднее



Структура 2,
80 мэВ/атом лучше

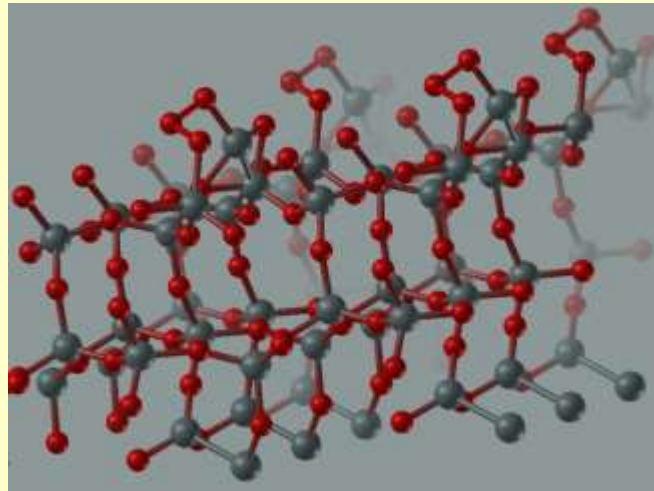
Структура 1 – полуметалл с
Релятивистскими электронами
с нулевой эффективной массой
[Zhou, ARO et al., 2013]



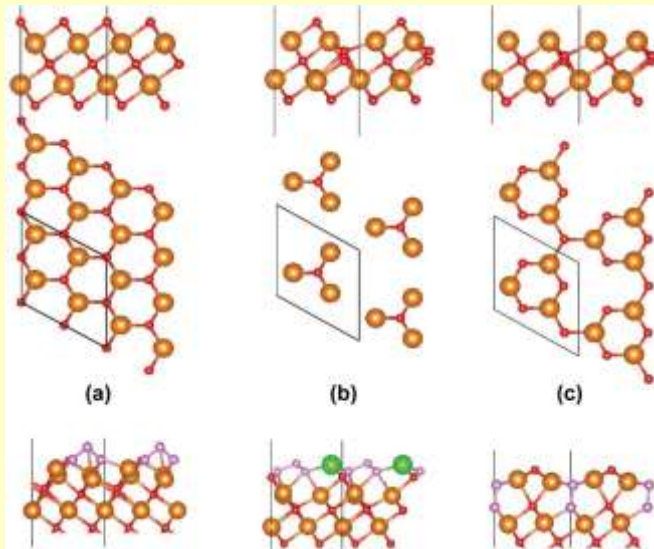
Поверхности кристаллов: новые физика, химия, ...медицина?

Пероксид (O_2^{2-}) и другие активные формы кислорода на поверхности
Объяснение канцерогенного эффекта оксидной пыли?

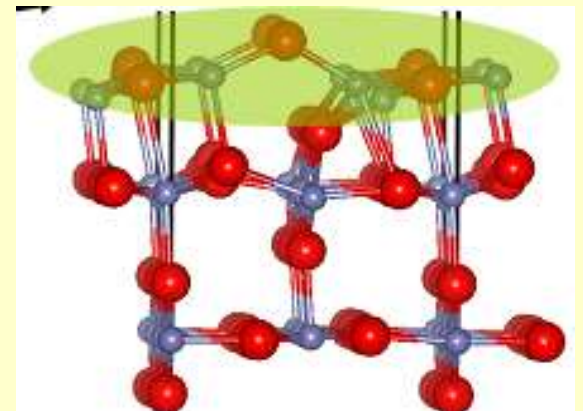
Наночастицы минералов (кварца, асбеста и т.д.) вызывают рак легких. Причина – атака пероксид-ионами молекул ДНК. Пероксид-ионы могут образовываться на поверхности инертных минералов.



Кварц (SiO_2), поверхность (011)

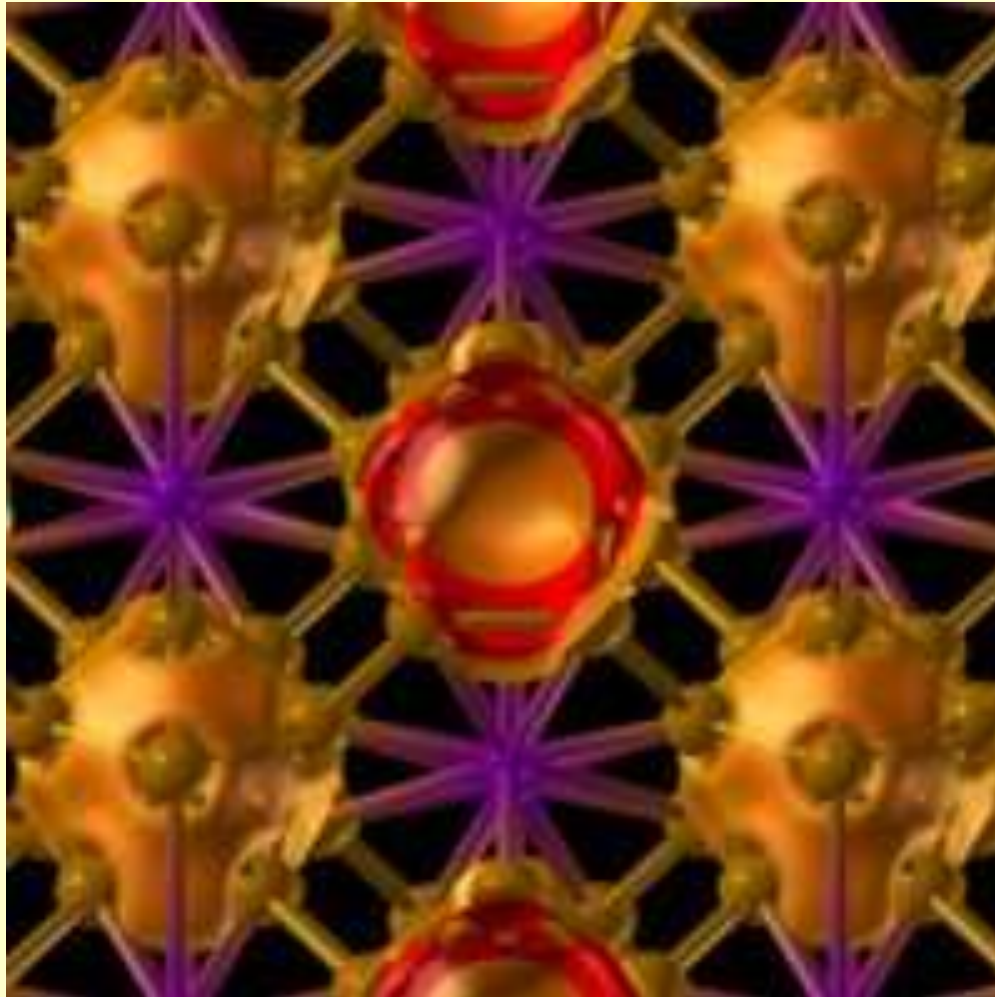


Поверхность (111) оксида магния, MgO .



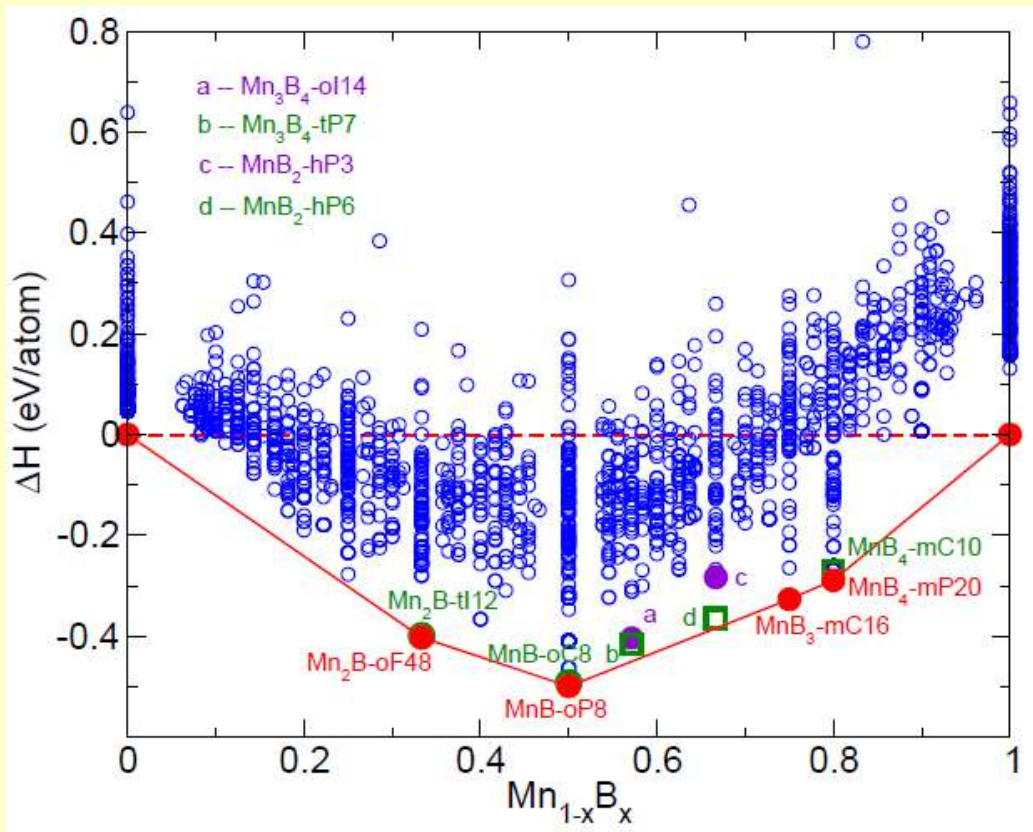
Рутил (TiO_2), поверхность (110)

3. Новые материалы

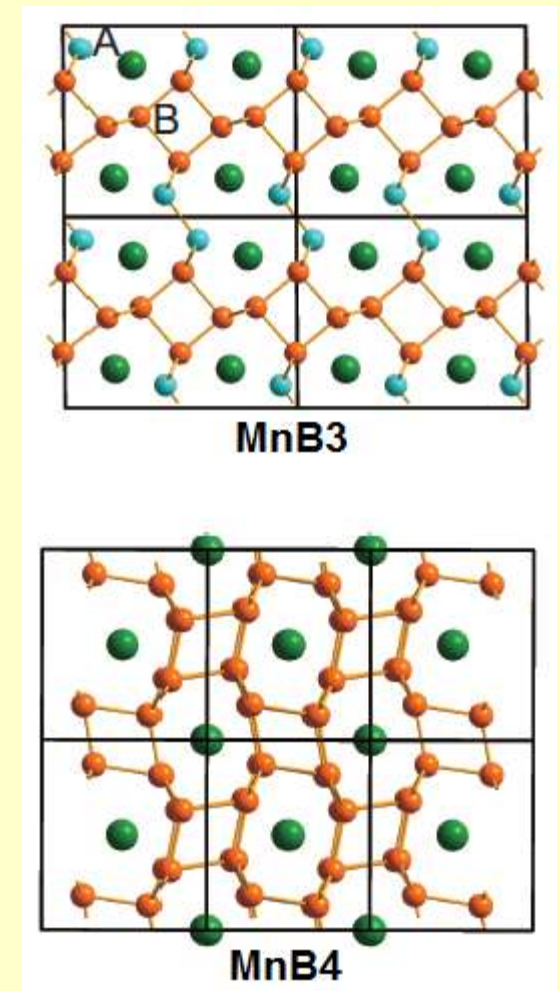


Сюрприз от «хорошо изученной» системы

Mn-B



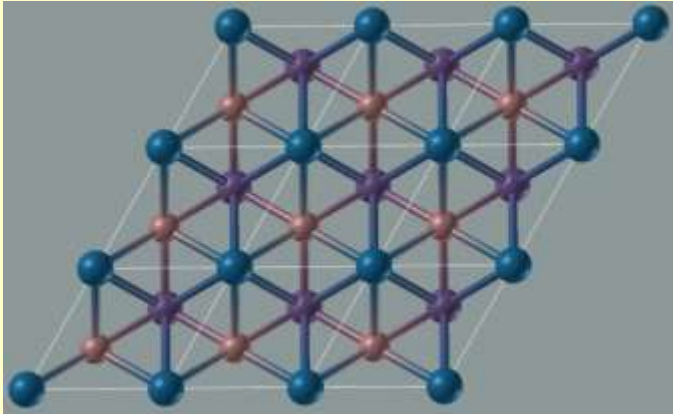
MnB_3 был предсказан, затем синтезирован
(Niu, ARO, et al., 2014)



1. Открыто новое соединение – MnB_3 .
2. Для MnB_4 уточнили «известную» структуру.
3. Ультратвердые материалы с различным соотношением твердости и хрупкости.

Другие проекты

Поиск новых сильных магнитов



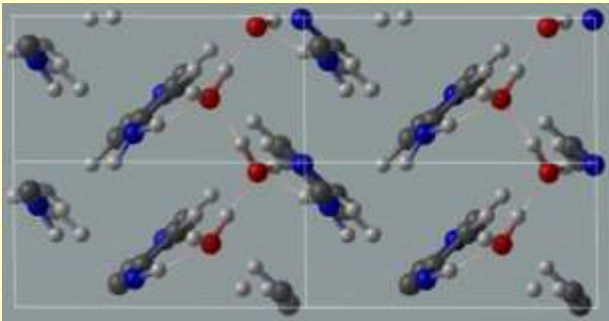
Автомобили, ветроэлектростанции

Предсказание структуры белков

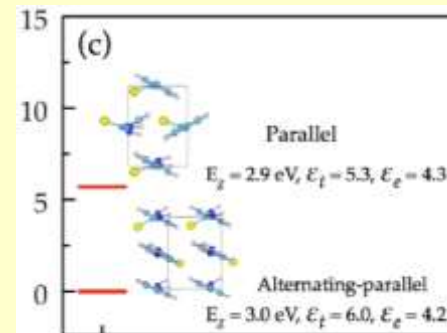


Понимание природы болезней

Предсказание молекулярных кристаллов и полимеров

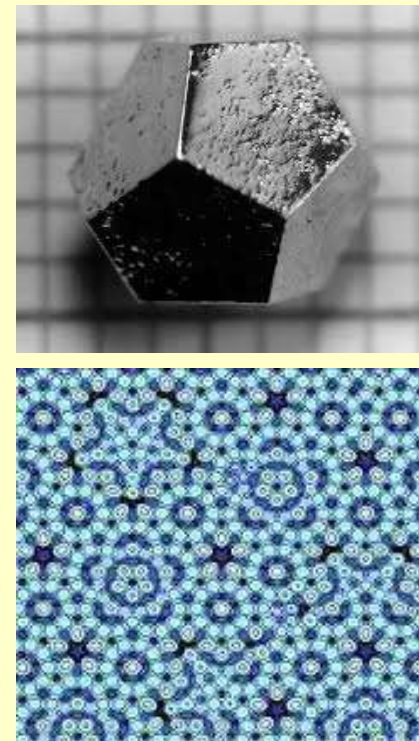
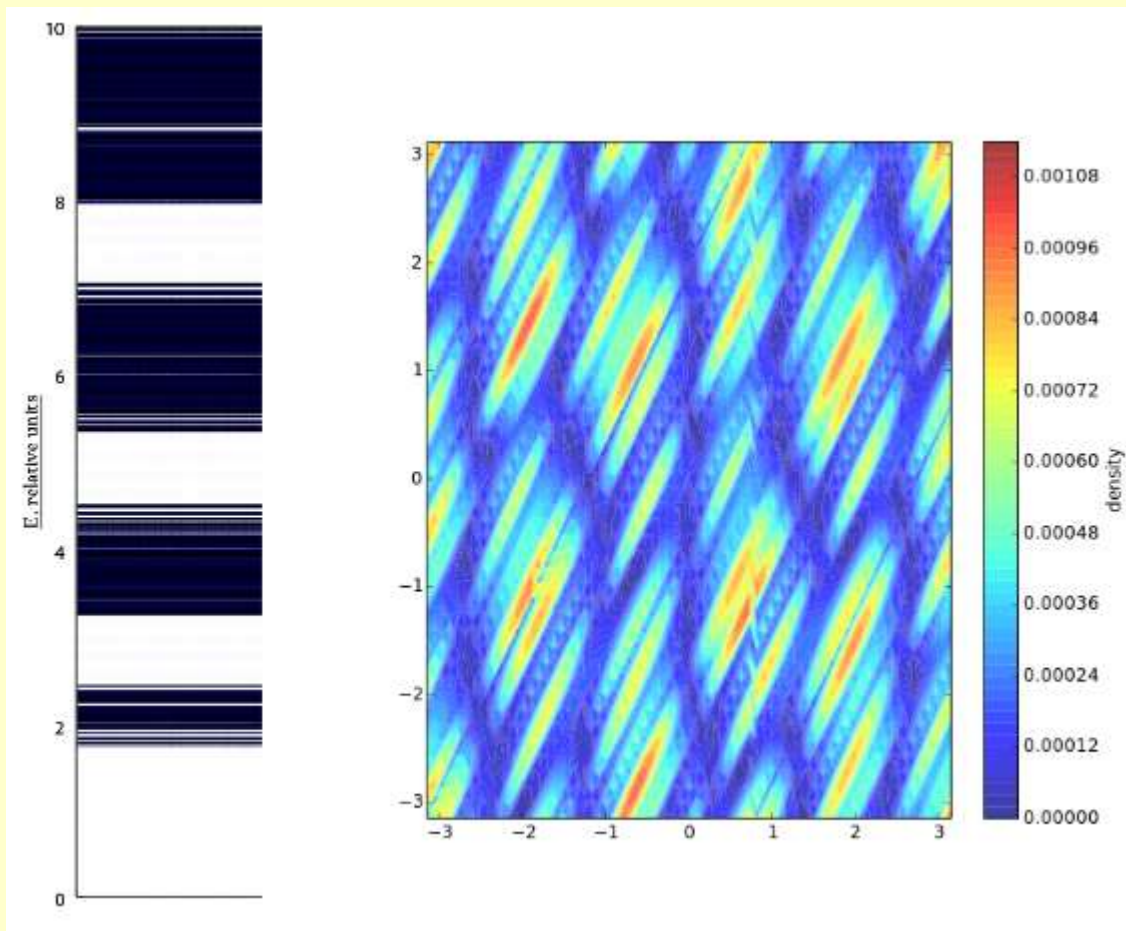


Новые лекарства



Полимеры $[-\text{NH-CS-NH-C}_6\text{H}_4-]$ с высокой диэлектрической константой (Sharma, ARO, *Nature Communications*, 2014)

Теория квазикристаллического состояния: электронная структура (Игорь Блинов)



Электронный спектр и волновая функция для одномерного квазикристалла

Благодарности:



Q. Zhu



G.R. Qian



W. Zhang



X. Dong

US laboratory:

Qiang Zhu
Andriy Lyakhov
Salah Eddine Boulfelfel
Xiang-Feng Zhou
Guangrui Qian
Huafeng Dong
Qianku Hu
Dongxu Li
Yue Liu
Chaohao Hu
Xiao Dong
Maksim Rakitin
Shengnan Wang
Mahdi Davari
Jin Zhang



Благодарности:



Russian laboratory (MIPT):

Qinggao Wang

Yu Xiaohu

Gabriele Saleh

Haiyang Niu

Oleg Feya

Valery Royzen

Andrey Komendantyan

Igor Blinov

Pavel Bushlanov

Ivan Kruglov

Yu.A. Uspensky

Sergey Lepeshkin

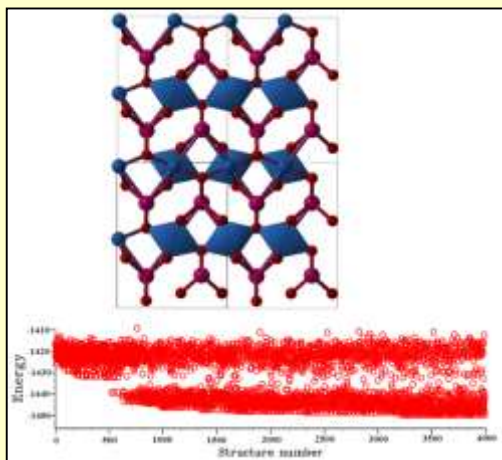
Vladimir Baturin

Nikita Matsko

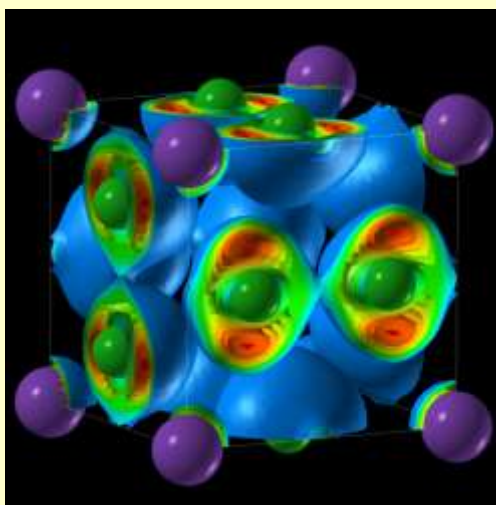
Anastasia Naumova

+ 9 летних стажеров из других стран

Новые алгоритмы позволяют открывать новые материалы



1. Как предсказать новый материал?



2. Новая химия

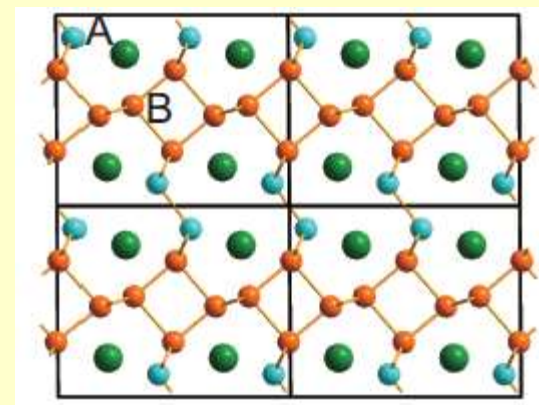
Периодическая Система меняется в экстремальных условиях?

Какова формула хлорида натрия?

Какой элемент самый инертный?

Какое топливо самое экологичное?

Почему минеральная пыль вызывает рак легкого?



3. Новые материалы